

TESIS DEFENDIDA POR

Fabio Felipe Chalé Lara

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Director del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Miembro del Comité

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández

Miembro del Comité

Dr. Martín Guadalupe Zapata Torres

Miembro del Comité

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón

*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

16 junio de 2011

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE AlN Y
 Be_3N_2 DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER PARA
APLICACIONES EN DISPOSITIVOS REFLECTORES**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

FABIO FELIPE CHALÉ LARA

Ensenada, Baja California, México, junio de 2011

RESUMEN de la tesis de **FABIO FELIPE CHALÉ LARA**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, junio de 2011.

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE AlN Y Be_3N_2 DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS REFLECTORES

Resumen aprobado por:

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Director de Tesis

En el presente trabajo se depositaron y estudiaron películas delgadas de AlN , Be_3N_2 para obtener materiales con superficies planas y con calidad cristalina, con la posibilidad de utilizar estos materiales como reflectores de Bragg de AlN/Be_3N_2 .

Las películas delgadas de AlN y Be_3N_2 se depositaron sobre sustratos de silicio (111) utilizando la técnica de ablación láser en el sistema RIBER LDM-32. La energía del láser, número de pulsos, la frecuencia de disparo del láser fueron fijadas a 200 mJ, 27000 pulsos y 5 Hz, respectivamente.

Las películas depositadas se caracterizaron de forma *in situ* por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y por espectroscopía de pérdidas de energía de electrones por reflexión (REELS, por sus siglas en inglés). Se analizó la influencia de la presión de nitrógeno sobre las propiedades estructurales usando difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Las propiedades morfológicas se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), mientras que las propiedades ópticas se determinaron por espectroscopía óptica utilizando una fuente de luz incoherente, cubriendo el rango del visible.

Las películas de AlN , se depositaron utilizando un blanco de Al de alta pureza en un ambiente de nitrógeno molecular a diferentes presiones de nitrógeno. Se realizaron series de muestras variando la presión de nitrógeno de 0 a 100 mTorr, con temperatura de sustrato de ambiente (RT) y 600°C, respectivamente. A una fluencia de 4 J/cm^2 y temperatura de 600°C se obtuvo la fase hexagonal completa del AlN . Esta película presentó poca rugosidad y un comportamiento óptico dieléctrico. Los espectros de reflectancia óptica mostraron inicialmente un comportamiento metálico, el cual se fue modificando al variar la presión de nitrógeno dentro de la cámara de crecimiento, observándose la reflectancia como un material con características dieléctricas.

Así mismo se depositaron películas de Be_3N_2 a diferentes temperaturas de sustrato (RT), 200°C, 400°C, 600°C y 700°C. Adicionalmente, se depositaron un par de muestras a temperatura ambiente y posteriormente fueron recocidas de manera *in situ* a 600°C y 700°C. Los resultados mostraron que todas las películas presentaron la estequiometría Be_3N_2 . Las películas preparadas a temperaturas de 600°C y 700°C presentaron la

formación de estructuras alargadas (whiskers) sobre la superficie, con longitudes que estuvieron entre 100 nm y 200 nm. Sin embargo, las películas depositadas a temperatura de sustrato y con recocido a 600°C y 700°C no presentaron formación de estructuras alargadas sobre la superficie de las películas. Se presentan los valores de rugosidad (RMS) y tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato. Las películas depositadas a temperaturas entre RT y 400°C y la película con recocido a 600°C resultaron amorfas, mientras que las películas con temperatura de sustrato de 600°C, 700°C y la depositada a RT con recocido *in situ* a 700°C presentaron la fase αBe_3N_2 . Los espectros de reflexión óptica de las películas delgadas de Be_3N_2 con temperatura de sustrato presentaron un comportamiento metálico, sin embargo la película con recocido a 700°C mostró un comportamiento óptico dieléctrico.

Para considerar la posible aplicación de las películas de AlN y Be_3N_2 como materiales para el desarrollo de reflectores de Bragg distribuidos se realizaron depósitos de bicapas de AlN/Be_3N_2 , los crecimientos se realizaron utilizando las presiones de nitrógeno de 60 y 25 mTorr para el AlN y Be_3N_2 , respectivamente. Se caracterizaron las bicapas por difracción de rayos X, espectroscopía de reflexión y se realizaron perfiles de profundidad para observar la presencia de ambas capas.

Palabras Clave: películas delgadas, AlN , Be_3N_2 , estructuras alargadas, ablación láser, reflectancia

ABSTRACT of the thesis presented by **FABIO FELIPE CHALÉ LARA**, in partial fulfillment of the requirements of the degree of DOCTOR IN SCIENCES in MATERIALS PHYSICS. Ensenada, Baja California, June 2011.

STUDY AND PREPARATION OF AlN AND Be_3N_2 THIN FILMS BY PULSED LASER ABLATION FOR THEIR APPLICATION IN REFLECTOR DEVICES

In this work we investigate the growth of AlN and Be_3N_2 thin films in detail in order to obtain AlN and Be_3N_2 layers with smooth surfaces and a high crystal quality, with the possibility of making these layers suitable for AlN/Be_3N_2 Bragg reflectors.

Thin films of AlN and Be_3N_2 were deposited on silicon Si (111) substrates by means of pulsed laser deposition in a RIBER LDM-32 system. The laser energy, number of pulses, and pulse repetition rate were kept fixed at 200 mJ, 27000 pulses and 5 Hz, respectively.

The samples have been characterized *in situ* by X-ray photoelectron (XPS) and reflection electron energy loss spectroscopies (REELS). The influence of the substrate on the structural and morphological properties of the films were investigated *ex situ* using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The optical properties were studied by means of optical spectroscopy with an incoherent light source, mainly covering the visible range.

AlN thin films were grown using a high purity Al target in a molecular nitrogen environment at different pressures. Series of thin films were prepared with various deposition parameters. Nitrogen pressure was varied between 0 and 100 mTorr, substrate temperature was fixed at room temperature (RT) and 600°C. XRD of samples deposited at laser fluence of 4 J/cm^2 show the characteristic hexagonal phase of AlN . Optical reflection spectroscopy (400nm-900nm) revealed that, under certain conditions, the films could show periodic spectra with reflection gaps about 50nm-100nm in width.

Be_3N_2 thin films have been grown at different substrate temperatures (RT), 200°C, 400°C, 600°C and 700°C. Additionally, two samples were deposited at RT and were annealed after deposition *in situ* at 600°C and 700°C. The results show that all prepared films presented the Be_3N_2 stoichiometry. Formation of whiskers with diameters of 100-200 nm appears at the surface of the films prepared with a substrate temperature of 600°C and 700°C. However, the samples grown at RT and annealed at 600°C or 700°C do not show whiskers on the surface. The average root mean square (RMS) roughness and the average grain size of the samples grown with respect to the substrate temperature is presented. The films grown with a substrate temperature between room temperature and 400°C, and the sample annealed *in situ* at 600°C were amorphous; while the αBe_3N_2 phase was present on the samples with a substrate temperature of 600°C, 700°C and that deposited with the substrate at RT and annealed *in situ* at

700°C. The thin films of Be_3N_2 deposited with substrate temperature may behave as a metallic thin film as far as the optical reflection is concerned. However, the thin film grown at RT and annealed at 700°C behaves optically as a dielectric.

In order to consider the possible application of the AlN and Be_3N_2 films as materials for developing distributed Bragg reflectors, deposits of bilayers of AlN/Be_3N_2 were performed. The conditions utilized for growing these films were a nitrogen pressure of 60 and 25 mTorr for AlN and Be_3N_2 , respectively. The bilayers were characterized by means of X-ray diffraction, reflection spectroscopy and in-depth profiles in order to observe the presence of both layers.

Keywords: thin films, AlN , Be_3N_2 , whiskers, pulsed laser deposition, reflectance

A Dios

A mi Esposa Nery Rosana

A mis hijos Fabio Esteban e Ignacio Sebastián

A mi padres Fabio y Deisy

A mis hermanos Daniel y Diego

Agradecimientos

Agradezco al **Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada** y al **Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM** por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** de México por la beca otorgada y al proyecto de investigación de CONACyT **50203-F** por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

Agradezco al **Instituto Politécnico Nacional** por el apoyo a través del Consejo Técnico para Prestaciones y Apoyo a Becarios (**COTEPABE**) entre abril de 2006 y abril de 2010.

Agradezco de manera muy especial a mi director de tesis el **Dr. Mario Humberto Farías Sánchez**, por su dirección, apoyo y sobre todo la confianza que me ofreció para la realización de este proyecto y por su valiosa amistad.

Muchas gracias al comité de tesis **Dr. Leonel Susano Cota Araiza**, **Dr. Wencel José De la Cruz Hernández**, **Dr. Martín Guadalupe Zapata Torres** y **Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores** por todas sus valiosas aportaciones a este trabajo.

Agradezco a la **Dra. Laura Viana Castrillón** coordinadora del posgrado en Física de Materiales por todo su apoyo y vigilancia para llevar a buen término mis estudios.

Agradezco al **Dr. Jesús Díaz** por todo el apoyo brindado en el manejo del equipo RIBER LDM-32.

Agradezco a los técnicos: **Eloisa Aparicio**, **Israel Gradilla**, **David Domínguez**, **Alex Tiznado** y **Enrique Medina** por todo su apoyo técnico para la realización de

las caracterizaciones de este proyecto.

Agradezco al **Ing. Juan Peralta, Margot Sainz, Jorge Palomares y Carlos González** por su apoyo técnico en el área de cómputo durante el desarrollo de mi doctorado.

Agradezco a **Connet Huerta** por el apoyo en la adquisición de los espectros de Reflectancia y por su amistad.

Agradezco al **Dr. Sergio Fuentes** director del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por todo su apoyo brindado para la realización de nuestras actividades estudiantiles en el CNyN.

Gracias a todo el **personal académico, administrativo y de intendencia** del CNyN que contribuyeron de alguna manera al desarrollo de mi trabajo.

Agradezco al **Dr. David Covarrubias Rosales, M. en C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Norma Fuentes, e Ivonne Best** de la dirección de estudios de posgrado del CICESE por todo su apoyo y amable atención en los diferentes trámites académicos durante toda mi estancia en el CICESE.

Muchas gracias a mis amigos **Karlita y David**, quienes hicieron entretenida toda mi estancia en la traila 1.

Agradezco a todos mis **compañeros y amigos** del CNyN por su ayuda durante toda mi permanencia en Ensenada.

Contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Contenido	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xiv
I. Introducción	1
I.1 Antecedentes	1
I.2 Hipótesis	11
II. Fundamentos teóricos, técnicas de crecimiento y caracterización	13
II.1 Propiedades físicas del nitruro de aluminio	13
II.2 Propiedades físicas del nitruro de berilio	14
II.3 Reflexión en metales	16
II.3.1 Simulación de espectros de reflectancia	17
II.4 Técnica de ablación láser	18
II.4.1 Interacción del láser con el blanco	21
II.4.2 Interacción del láser con el material evaporado	22
II.4.3 Expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada	23
II.5 Arreglo experimental	25
II.5.1 Cámara de introducción	25
II.5.2 Cámara de crecimiento	26
II.5.3 Cámara de análisis	27
II.5.4 Láser	27
II.6 Caracterización <i>in situ</i>	29
II.6.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	30
II.6.2 Espectroscopía de pérdidas de energía de electrones por reflexión (REELS)	35
II.7 Caracterización <i>ex situ</i>	37

Contenido (continuación)

	Página	
II.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
II.7.2	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	39
II.7.3	Difracción de rayos X (XRD)	42
II.7.4	Caracterización óptica por reflectancia	44
II.7.5	Perfiles de concentración por espectroscopía de electrones Auger (AES)	47
III.	Detalles experimentales, Resultados y discusiones	48
III.1	Preparación de películas de AlN , Be_3N_2 y bicapas AlN/Be_3N_2 . . .	48
III.2	Caracterización de películas delgadas de AlN depositadas a RT . . .	52
III.2.1	Identificación y cuantificación elemental de los depósitos . .	52
III.2.2	Estructura cristalina, XRD	60
III.2.3	Propiedades ópticas, reflectancia	61
III.2.4	Propiedades morfológicas SEM y AFM	63
III.3	Caracterización de películas delgadas de AlN depositadas a 600°C .	65
III.3.1	Caracterización fisicoquímica	66
III.3.2	Estructura cristalina, XRD	67
III.3.3	Propiedades ópticas, reflectancia	72
III.3.4	Propiedades morfológicas SEM y AFM	75
III.4	Caracterización de películas delgadas de Nitruro de berilio	79
III.4.1	Caracterización fisicoquímica	79
III.4.2	Propiedades morfológicas SEM y AFM	82
III.4.3	Propiedades estructurales, XRD	84
III.4.4	Propiedades ópticas, reflectancia	88
III.5	Caracterización de bicapa AlN/Be_3N_2	92
III.5.1	Perfiles de concentración	92
III.5.2	Difracción de rayos X	92
III.5.3	Propiedades ópticas, reflectancia	95
IV.	Conclusiones	97
	REFERENCIAS	100
A.	Productividad derivada de la tesis	106
A.1	Artículos en revistas internacionales indizadas	106
A.2	Presentaciones en congresos	106
A.2.1	Nacionales	106
A.2.2	Internacionales	107

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Esquema de un diodo láser de cavidad vertical.	2
2	Estructura hexagonal de AlN , vista en la dirección: a) xyz y b)(100). . .	14
3	Estructura cúbica del Be_3N_2	15
4	Diagrama del modelo físico utilizado por el programa de cómputo TFCalc 3.5.	18
5	Esquema del sistema de ablación láser.	20
6	Fotografía del sistema RIBER LDM-32.	26
7	Fotografía del láser excímero LPX 210.	28
8	Esquema de niveles de energía para XPS.	31
9	Diagrama que ilustra el origen de donde provienen los electrones del sólido para contribuir al pico de fotoemisión.	32
10	Trayectoria de un haz de electrones al incidir sobre una superficie de un sólido durante un experimento REELS.	36
11	Fenómenos que ocurren al incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.	38
12	Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300. . . .	39
13	Esquema de un microscopio de fuerza atómica.	41
14	Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica.	41
15	Difracción de rayos X en un cristal.	43
16	Fotografía del difractómetro de rayos X marca Phillips modelo X'Pert-MED.	44
17	Diagrama de las trayectorias de luz dentro de una película.	45
18	Espectro típico de reflectancia producto de la interferencia de una película transparente.	46
19	Esquema del sistema de medición de espectros de reflectancia.	46
20	Equipo SAM-PHI 595 para análisis de AES y perfiles de concentración.	47

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
21	Fotografía del blanco de aluminio de la marca AciAlloy.	49
22	Substrato típico de silicio (111) con depósito de película de AlN	51
23	Espectro XPS general para una película de nitruro de aluminio depositada a temperatura ambiente.	53
24	Espectros de alta resolución de XPS para los picos Al_{2p} y N_{1s} de las películas de nitruro de aluminio depositadas a temperatura ambiente.	54
25	Espectro XPS de alta resolución normalizados del pico 2p del aluminio, con diferente presión de nitrógeno: 0, 5, 10, 15, 30 y 60 mTorr.	55
26	Concentración atómica determinada por XPS en función de la presión de nitrógeno, para películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.	56
27	Espectro REELS para las películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.	57
28	Densidad electrónica (círculos) y densidad de masa (cuadrados) determinadas usando el modelo del electrón libre para el plasmón de volumen de películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.	59
29	Difractogramas de rayos X para películas delgadas de AlN depositadas a temperatura ambiente.	61
30	Espectros de reflectancia para películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.	63
31	Imágenes SEM de películas delgadas de AlN a temperatura ambiente variando la presión de N_2 : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.	64
32	Imagen AFM en vista tridimensional de las muestras de AlN depositadas a temperatura ambiente y variando la presión de N_2 : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.	65
33	Espectro REELS para las películas de nitruro de aluminio depositadas a 600°C.	68
34	Difractogramas de rayos X para películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas con temperatura de sustrato de 600°C.	69

Lista de Figuras (continuación)

Figura	Página	
35	Difractogramas de rayos X de películas delgadas de AlN con estructura hexagonal.	70
36	Espectros de reflectancia para películas de AlN depositadas a temperatura de $600^{\circ}C$ para las presiones de N_2 de: a) 10 mTorr, b) 30 mTorr, c) 100 mTorr. También se muestra el espectro para el Si d) y para el Al e).	73
37	Espectros de reflectancia para películas de AlN con estructura hexagonal.	74
38	Espectros de reflectancia simulado y experimental para película de AlN depositada a RT.	75
39	Secuencia de imágenes SEM de películas delgadas de AlN variando la presión de N_2 de 5 a 100 mTorr y manteniendo la temperatura de sustrato a $600^{\circ}C$: a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.	76
40	Imágenes AFM de películas delgadas de AlN con temperatura de sustrato de $600^{\circ}C$	78
41	Espectro XPS para muestra de Be_3N_2 PN=25 mTorr.	80
42	Espectros de alta resolución de XPS para los picos Be_{1s} y N_{1s} de las películas de nitruro de berilio.	81
43	Espectros REELS para películas delgadas de Be_3N_2 en función de la temperatura de sustrato.	82
44	Secuencia de imágenes SEM (lado izquierdo) y AFM (lado derecho) para películas con temperatura de sustrato: RT, $400^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ y $700^{\circ}C$. . .	85
45	Imagen AFM para muestra Be_3N_2 con recocido a: a) $600^{\circ}C$ y b) $700^{\circ}C$.	86
46	Difractogramas de las películas de Be_3N_2 en función de la temperatura de sustrato, a) difractograma simulado, b) ambiente, c) $400^{\circ}C$, d) $600^{\circ}C$ y e) $700^{\circ}C$	87
47	Difractogramas de las películas de Be_3N_2 con temperatura de recocido <i>in situ</i> de a) $600^{\circ}C$ y b) $700^{\circ}C$	88
48	Espectros de reflectancia óptica para las películas de Be_3N_2 en función de la temperatura de sustrato.	89

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
49	Espectros de reflectancia óptica para las películas de Be_3N_2 con recocido <i>in situ</i> a 600°C y 700°C.	90
50	Espectros de reflectancia simulado y experimental para la película de Be_3N_2 con recocido <i>in situ</i> a 700°C.	91
51	Perfil de concentración para bicapa de 1h AlN/Be_3N_2	93
52	Difractograma de rayos X Bragg-Brentano para la bicapa AlN/Be_3N_2 , con geometría tradicional de polvos.	94
53	Difractograma de rayos X con geometría de haz rasante para la bicapa AlN/Be_3N_2 de 1h con ángulo de: a) 3°, b) 2° y c) 1°.	95
54	Espectro de reflectancia óptica para las bicapa AlN/Be_3N_2 de 1h.	96

Lista de Tablas

Tabla		Página
I	Propiedades del AlN	14
II	Propiedades del Be_3N_2	15
III	Valores de rugosidad RMS para películas delgadas de AlN	79
IV	Valores de tamaño de grano y rugosidad RMS para películas delgadas de Be_3N_2	84

Capítulo I

Introducción

I.1 Antecedentes

El desarrollo de nueva tecnología utilizando la ciencia de los materiales ha ido creciendo en los últimos años a pasos agigantados, siendo una de las razones principales de este proceso el mundo globalizado en que vivimos, ya que se tiene acceso a los elementos tecnológicos en menor tiempo y cada día a costos más accesibles para los diferentes estratos de la sociedad. Uno de los elementos de estas nuevas tecnologías son los láseres de materiales semiconductores, los cuales son al día de hoy una parte integral del mundo en que vivimos, ya que se utilizan ampliamente en la medicina, en el maquinado, en el almacenamiento de datos, en sistemas de impresión y en las telecomunicaciones.

Es en esta última sección donde se presenta una de las mayores demandas tecnológicas, ya que los sistemas de telecomunicación necesitan fuentes de luz de mayor eficiencia debido al creciente tráfico de datos en la red de telecomunicaciones (vídeo y audio en Internet), lo cual hace necesario el desarrollo de nuevas infraestructuras de mayor ancho de banda y velocidad (> 100 Gb/s) mediante la implantación de arquitecturas ópticas en sustitución de los actuales subsistemas electrónicos; además de que los dispositivos puedan ser de bajo costo, sensibles a cambios de temperatura y alta confiabilidad de sus componentes. Para cubrir las demandas de alta brillantez, sensibilidad a cambios en las temperaturas y bajo costo se utilizan los diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) (Bockstaele *et al.*, 1999).

Al día de hoy los LEDs han tenido un crecimiento acelerado en el mercado, como es en aplicaciones para indicadores en las pistas de aeropuertos, semáforos de tráfico, señales de información y lámparas en automóviles. Una alta eficiencia cuántica externa es indispensable para estas aplicaciones. La eficiencia cuántica externa la determina la eficiencia cuántica interna del proceso de recombinación radiativo y la subsecuente eficiencia en la extracción del fotón del dispositivo. La eficiencia de la extracción se ve afectada por la reflexión total interna y las pérdidas de Fresnel. Un alto porcentaje de luz en los LEDs no se extrae completamente debido a la reflexión total interna (Po-Hsun y Chyi-Dar, 2008). En 1946 Purcell (Purcell, 1946), sugirió que la emisión espontánea de un sistema radiativo podía ser reemplazado por algo llamado microcavidad. Actualmente se tienen LEDs con microcavidad que pueden recibir el nombre de Microcavidad diodo emisor de luz (MCLEDs, por sus siglas en inglés) o diodo emisor de luz de cavidad resonante (RCLEDs, por sus siglas en inglés) y también los emisores de luz de cavidad vertical (VCSEL, por sus siglas en inglés) (Peng *et al.*, 2006; Kao *et al.*, 2005), ver figura 1. Todos estos dispositivos están formados por tres partes principalmente: una microcavidad (formada por múltiples pozos cuánticos y que es la región activa) y dos espejos paralelos alrededor de la cavidad.

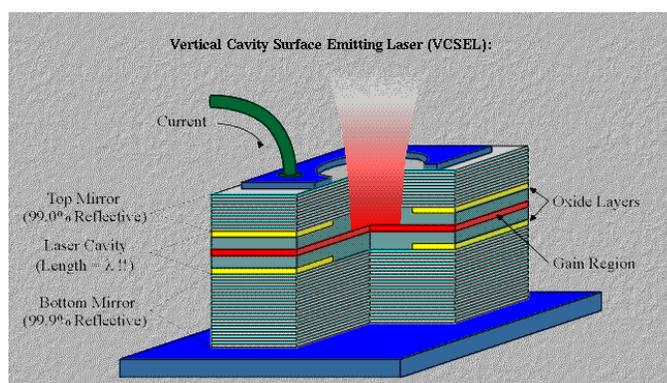


Figura 1. Esquema de un diodo láser de cavidad vertical.

Un requerimiento importante para la operación de estos dispositivos es la necesidad de que los espejos sean de alta reflectancia, usualmente en forma de Reflectores de Bragg Distribuidos (DBRs, por sus siglas en inglés). Para el desarrollo de VCSELs se requieren DBRs de alta reflectividad en ambos lados de la región activa para formar la cavidad láser, mientras que para RCLEDs la alta reflectancia de los DBRs puede mejorar la potencia de salida y el espectro de emisión.

Existen dos tipos principales de espejos: los metálicos y los basados en estructuras periódicas de multicapas. Los espejos metálicos son buenos reflectores omnidireccionales, es decir, que reflejan luz a cualquier ángulo de incidencia. Sin embargo se vuelven inoperantes en el infrarrojo a causa de la absorción. Los espejos dieléctricos tienen muchas ventajas sobre los espejos metálicos, como es bajas pérdidas ópticas, no hay absorción de luz, poseen alta resistencia mecánica y una alta reflectividad en un amplio intervalo de longitudes de onda.

En los últimos años, han sido algunos materiales semiconductores como el nitruro de aluminio (AlN) y el nitruro de galio (GaN) materiales muy prometedores para su uso en dispositivos optoelectrónicos y dispositivos de alta frecuencia/potencia/temperatura (Vispute *et al.*, 1995; Sun *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2001).

El nitruro de aluminio se ha estudiado ampliamente, sobre todo por su amplia brecha de energía prohibida (6.2 eV), alta velocidad acústica (5760 m/s), constante dieléctrica grande y alta dureza, haciéndolo ideal para el desarrollo de aplicaciones ópticas y electrónicas (Saxler *et al.*, 1993; Baek *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 1999).

El nitruro de aluminio se puede depositar por una amplia variedad de técnicas, como son, depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) (Dupuie y Gulari, 1992), evaporación reactiva (Bensalem *et al.*, 1986), epitaxia de haz molecular (MBE, por sus siglas en inglés) (Sitar *et al.*, 1994), sputtering DC reactivo (Mahmood *et al.*, 2003) y

(Rakov *et al.*, 2004) y la técnica de ablación láser (Bakalova *et al.*, 2007; Grant Norton *et al.*, 1991; Jacquot *et al.*, 2002), conocida como PLD (por sus siglas en inglés, “pulsed laser deposition”).

El nitruro de aluminio presenta varias dificultades para obtenerlo en forma de película delgada por la técnica de ablación láser ya que se debe tener una adecuada presión del gas de trabajo, principalmente porque tiene influencia sobre las propiedades de las películas. Se ha reportado que aún a temperaturas de sustrato de 900°C, los resultados obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X muestran la presencia de *Al* metálico en películas delgadas depositadas irradiando un blanco de *AlN* y con presiones de nitrógeno de 5×10^{-2} Pa (Eason, 2007).

Existe una gran cantidad de trabajo sobre nitruro de aluminio depositado por la técnica de ablación láser. Comúnmente se utiliza un blanco de *AlN*, sin embargo el número de trabajos que presentan resultados sobre el crecimiento de películas de *AlN* usando un blanco de *Al* en atmósfera de nitrógeno es reducido. A continuación se mencionan algunos de los trabajos que incluyen el crecimiento de películas de *AlN* usando un blanco de aluminio en atmósfera reactiva.

Uno de los primeros trabajos para obtener películas delgadas de *AlN*, fue Giardini *et al.*, en 1997. Ellos sintetizaron películas de nitruro de aluminio por ablación láser irradiando un blanco de aluminio en atmósfera de NH_3 . Para el depósito de las películas utilizaron un láser de Nd-YAG a una fluencia entre 6 y $13.7 J/cm^2$ y una temperatura de sustrato por arriba de los 1200 K. Los resultados mostraron que la pluma de aluminio y la nube de gas de NH_3 formaron una película de *AlN*. Las películas depositadas sobre sustratos de silicio (111) fueron amorfas, sin embargo aquellas crecidas sobre silicio (001) con el sustrato u una temperatura de 200°C fueron cristalinas. Los análisis de espectroscopia de rayos por energía dispersiva (EDAX, por sus siglas en

inglés) mostraron la presencia de aluminio y nitrógeno en las películas, pero también la presencia de oxígeno y carbono. Los experimentos de transmisión por FTIR de películas sobre KBr confirman la presencia del compuesto de AlN .

Boulmer-Leborgne *et al.*, 1998, reportaron una nueva técnica para el crecimiento de películas delgadas mediante la irradiación de un blanco de aluminio usando un láser exímero (308 nm) en una atmósfera de nitrógeno. La acción del láser sobre la superficie metálica del aluminio, resultó en un calentamiento, fusión, vaporización y, a una alta densidad de potencia, formación de plasma. La técnica permitió obtener películas de AlN con buena adhesión a baja temperatura. Las películas de AlN presentaron poca cantidad de oxígeno y exhibieron alta dureza. Difractogramas de rayos X de haz rasante mostraron que la película de AlN presentaba las fases de oxinitruro y de aluminio metálico, aún cerca de la superficie.

Sharma y Thareja , 2000, depositaron películas delgadas de AlN a temperatura ambiente, usando un blanco de aluminio y un láser de Nd-YAG. Los autores estudiaron la dinámica del plasma de láser inducido al irradiar un blanco de aluminio a diferentes presiones de N_2 . Se realizaron los depósitos a temperatura ambiente. Se varió la presión del nitrógeno y la energía del láser de 10 a 90 Torr y de 100 a 900 mJ, respectivamente. Se fijó la frecuencia de disparo a 10 Hz. Los espectros de emisión obtenidos cuando el láser incide sobre el blanco de aluminio presentaron las transiciones Al II y Al III del aluminio, N II y N III del nitrógeno, así como la banda del AlN a 507.8 nm. La intensidad de las líneas del Al mostraron ser sensibles a la presión de N_2 al observarse cambios significativos en sus intensidades. El cambio en la energía incidente del láser o la presión del N_2 no mostraron una tendencia determinada para las transiciones del N_2 . En lo que respecta a los difractogramas de rayos X, la película depositada a 70 Torr mostró picos en 2θ alrededor de 30.5° , 45.0° , 65.5° y 78.5° .

En el trabajo de Jacquot *et al.*, 2002, depositaron películas delgadas de AlN a temperaturas de 200 a 450°C sobre sustratos de silicio usando un láser de Nd-YAG. Para el depósito utilizaron un blanco de aluminio y una atmósfera reactiva de nitrógeno. La fluencia láser utilizada fue de $25 J/cm^2$ y una frecuencia de disparo de 10 Hz. Los análisis de espectroscopía de infrarrojo mostraron dos picos alrededor de 679 y 644 cm^{-1} típico para el compuesto de AlN . Se adquirieron espectros de elipsometría en el intervalo de 400-700 nm y de su análisis se obtuvo el índice de refracción resultando este con un valor cercano a los reportados anteriormente para el compuesto AlN .

Shukla y Khare, 2008, reportaron el crecimiento de películas de AlN por la técnica de ablación láser en ambiente de N_2 . Los depósitos fueron realizados sobre sustratos de silicio (100) a temperatura ambiente utilizando un blanco de aluminio. El láser utilizado fue de Nd-YAG con una duración de pulso, energía de pulso y frecuencia de disparo de, 8 ns, 400 mJ y 10 Hz, respectivamente. Se variaron las presiones de N_2 de 10^{-2} a 10^2 Torr. Los análisis de rayos X mostraron que a presiones de 5×10^{-2} Torr las películas presentan una orientación preferencial del plano (002) correspondiente a la fase hexagonal del AlN ; así también se tiene presencia de Al metálico y de Al_2O_3 . A presiones altas de nitrógeno, 10^{-1} Torr, las películas presentan la orientación (101) para el AlN . La morfología de la superficie de las películas es dependiente de la presión de N_2 , mostrando las imágenes del microscopio electrónico de barrido crecimientos de AlN nanoestructurados cuando se tienen presiones bajas de N_2 .

A diferencia de los trabajos anteriores donde los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, Feiler *et al.*, 1997, realizó el depósito de películas de AlN a 487°C usando un láser de KrF. Las capas se depositaron sobre sustratos de safiro y como blanco se utilizaron pellets de AlN . La presión base de la cámara de crecimiento fue de 1×10^{-9} Torr. Durante el depósito se mantuvo un flujo constante de nitrógeno. Las

películas obtenidas con temperatura de substrato presentaron cristalinidad y fueron aislantes.

Kumar *et al.*, 1997, crecieron películas delgadas de AlN sobre substratos de silicio por la técnica de ablación láser, realizaron depósitos a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 550°C, 600°C, 625°C, 675°C y 725°C. La presión de nitrógeno se mantuvo a 15 mTorr. Se operó el haz del láser a energía constante y con una frecuencia de 20 Hz. Los difractogramas de rayos X mostraron que las películas depositadas a temperaturas de substrato menores a 500°C son amorfas y para temperaturas por arriba de 500°C las muestras resultaron en películas con orientación preferencial. Todo esto sugiere que para tener cristalinidad se debe suministrar energía a los componentes durante el depósito de las películas. A una temperatura de 675°C los experimentos mostraron una dureza de 33 GPa, superior a las películas con temperaturas inferiores.

En el trabajo de Ristoscu *et al.*, 2005, se prepararon películas delgadas de AlN sobre substratos de silicio (100) a una temperatura de 800°C. Después del depósito, las películas se enfriaron lentamente hasta llegar a la temperatura ambiente, todo esto en el ambiente del gas de trabajo. Los difractogramas de rayos X mostraron la ausencia completa del pico de Al . Un índice de refracción de 2.0 y un coeficiente de extinción de 0.0001 se evidenciaron a través del análisis de las mediciones elipsométricas para películas con un espesor de 100 nm. Las características de fonones ópticos longitudinales (LO) en el AlN cristalino se muestran con los espectros de reflexión por IR, apareciendo los modos ópticos $A1$ y $E1$ (LO) en el rango de 950-910 cm^{-1} .

Bakalova *et al.*, 2007, estudiaron la influencia de la presión de nitrógeno sobre la cristalización de películas de AlN depositadas por la técnica de ablación láser. Para el crecimiento se utilizaron substratos de silicio (111) y una temperatura de substrato de 800°C. Utilizaron un blanco de AlN en forma de discos de 2 pulgadas en rotación

durante el proceso de depósito. Los difractogramas de rayos X mostraron que las películas depositadas presentan una estructura policristalina con una mezcla de la fase cúbica y hexagonal. Las películas formadas en vacío presentaban predominantemente la fase cúbica con ligera contribución de la fase hexagonal, mientras que las películas crecidas con una presión de nitrógeno presentaron una estructura cúbica.

Baek *et al.*, 2007, depositaron películas delgadas de AlN por la técnica de ablación láser (KrF=248 nm) sobre sustratos de Zafiro variando la temperatura del sustrato de 100°C a 900°C, encontraron la fase hexagonal del AlN en películas depositadas a 500°C al utilizar una fluencia alta en el láser. Mientras que cuando la fluencia del láser era menor, necesitaron temperaturas de 800°C para alcanzar la fase estable del AlN . Se midió la rugosidad de la superficie usando microscopía de fuerza atómica y las películas presentaron poca rugosidad, siendo únicamente relacionada con el espesor de la película. Las propiedades ópticas fueron diferentes al variar la fluencia del láser, siendo el índice de refracción de 2.07 para alta fluencia y de 2.16 para fluencias bajas. Para el coeficiente de extinción no encontraron correlación con el grado de cristalinidad de las películas.

Como hemos visto diferentes autores han estudiado la influencia de los diferentes parámetros en el proceso de crecimiento de películas delgadas de AlN (fluencia del láser, temperatura de sustrato y presión del gas). Sin embargo, se han publicado resultados contradictorios, ya que algunos autores han reportado alta calidad cristalina de las películas producidas bajo un cierto vacío (Vispute *et al.*, 1995), mientras que otros han reportado la descomposición del AlN (presencia de Al metálico o deficiencia de nitrógeno) ocurrido a fluencias bajas del láser y con atmósfera bajas de nitrógeno (Ristoscu *et al.*, 2005) y (Cao *et al.*, 1995). Por lo que, las variables críticas para obtener películas de AlN con alta calidad durante el proceso de crecimiento por ablación láser

son todavía inciertas.

Por otra parte el nitruro de berilio, Be_3N_2 , presenta características de dureza, punto de fusión y potencial iónico, que sugieren que el Be_3N_2 es una excepción de la familia del grupo II-A, siendo más cercano a la familia del aluminio (Moreno Armenta *et al.*, 2000). El Be_3N_2 presenta dos fases conocidas: alfa y beta (Reyes-Serrato *et al.*, 1997) y (Mokhtari y Akbarzadeh, 2003). El cálculo teórico del ancho de la brecha prohibida reportado para la fase alfa es de 4.47 eV (Moreno Armenta *et al.*, 2000). Este valor bastante grande de la brecha de energía prohibida del Be_3N_2 lo hacen candidato para el desarrollo de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos en la región del ultravioleta (UV).

G. soto *et al.*, 2002, reportan la formación de películas delgadas de Be_3N_2 por ablación láser sobre sustratos de silicio (111) a temperatura ambiente. En este trabajo irradiaron un blanco de berilio en un ambiente de nitrógeno molecular. Caracterizaciones por elipsometría mostraron un coeficiente bajo de absorción y un valor de 3.8 eV en la brecha prohibida de energía. Las películas fueron caracterizadas *in situ* por XPS y REELS. El mismo autor en un trabajo adicional (Soto *et al.*, 2002a) reporta el crecimiento de películas delgadas de Be_3N_2 sobre sustratos de silicio con orientaciones (111) y (100). Los difractogramas de las películas depositadas a una temperatura de sustrato de 750°C presentaron la orientación preferencial al plano (222) de la fase alfa del nitruro de berilio. Los análisis por microscopía electrónica de barrido, mostraron la aparición de pequeñas estructuras alargadas (whiskers) sobre la superficie de las películas.

De la Cruz *et al.*, 2004, reportaron al Be_3N_2 como candidato apropiado para aplicaciones en el ultravioleta y rayos X suaves. En este trabajo se caracterizaron películas de Be_3N_2 por espectroscopía de pérdida de electrones por reflexión (REELS, por sus

siglas en inglés). Realizaron la comparación de la función dieléctrica del Be_3N_2 y del Be en el intervalo de energías de 4-100 eV. El coeficiente de absorción calculado para el Be_3N_2 resultó ser bastante similar al Be en el intervalo de 4-100 eV. Por lo que, tanto la estabilidad química como las propiedades mecánicas del Be_3N_2 , permitieron proponer la sustitución del Be como material óptico en ambientes extremos.

Khoshman, *et al.*, 2007, depositaron películas de Be_3N_2 sobre silicio (100) a temperaturas $< 50^\circ\text{C}$, usando la técnica de pulverización catódica reactiva RF. Los difractogramas de rayos X mostraron que las películas resultaron amorfas. Se analizó la superficie por microscopía de fuerza atómica y se mostró que las películas tienen superficies lisas, con valores de rugosidad entre 0.36 y 2.4 nm. Usando el modelo de Cauchy-Urbach y mediciones de elipsometría se reportan los espesores y constantes ópticas de las películas. Los índices de refracción y el coeficiente de extinción se presentan en el intervalo $n=1.98-2.28$ y $k=0.0002-0.08$, respectivamente. El ancho de la brecha de energía prohibida tuvo un valor de 4.12 ± 0.01 eV.

Recientemente en el reporte de H. Gou, *et al.*, 2007, se predice por cálculos de primeros principios que el Be_3N_2 en fase cúbica puede ser un semiconductor de alta dureza, con valores muy cercanos al BC_4 y B_6O . Esta propiedad mecánica se asocia a la fuerza del enlace covalente Be-N-Be de la estructura cúbica. El cálculo de la brecha prohibida para esta estructura fue de 2.51 eV.

Como se ha mencionado en los párrafos anteriores, existen diversos trabajos sobre el crecimiento y caracterización de películas delgadas de Be_3N_2 . Sin embargo no se encontraron reportes de variaciones en la estructura y morfología de las películas de nitruro de berilio en función de la temperatura.

En el presente trabajo se realizaron experimentos para depositar y caracterizar las capas de nitruro de aluminio (AlN) y nitruro de berilio (Be_3N_2), con el objetivo de

encontrar las mejores condiciones para depositar una bicapa de AlN/Be_3N_2 , de tal forma que esta pueda servir para futuras aplicaciones en dispositivos reflectores.

I.2 Hipótesis

Los parámetros críticos para el crecimiento de películas de AlN y Be_3N_2 , cristalinas y de baja rugosidad son: la temperatura del sustrato, la presión parcial de nitrógeno y la temperatura de recocido.

Para probar la hipótesis planteada se deberá cumplir con lo siguiente:

Objetivo general

Obtención de películas delgadas de AlN y Be_3N_2 cristalinas y de baja rugosidad para su posible aplicación en dispositivos reflectores de luz, depositadas por la técnica de ablación láser sobre sustratos de silicio (111), así como su caracterización fisicoquímica, estructural, óptica y morfológica.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones experimentales de presión de nitrógeno y temperatura del sustrato para el crecimiento de películas delgadas de nitruro de aluminio con estequiometría AlN por medio de la técnica de ablación láser.
- Realizar análisis *in situ* por XPS y REELS para monitorear la composición química y los cambios en la densidad atómica de las películas de AlN sin que sean expuestas al ambiente.
- Caracterización *ex situ* de las propiedades estructurales y ópticas de películas de

AlN mediante análisis de difracción de rayos X y reflectancia óptica.

- Estudiar la morfología de las películas de *AlN* mediante análisis de las microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica, para estudiar la evolución de la rugosidad en función de los parámetros de crecimiento.
- Determinar las condiciones experimentales de temperatura del sustrato para el crecimiento de películas delgadas de Be_3N_2 estables y con una estructura cristalina bien definida.
- Realizar análisis *in situ* por XPS y REELS para estudiar la influencia de la temperatura sobre la composición química y densidad de las películas de Be_3N_2 antes de que sean expuestas al ambiente.
- Caracterización *ex situ* de las propiedades estructurales y ópticas de películas Be_3N_2 mediante análisis de difracción de rayos X y reflectancia óptica.
- Estudiar la morfología de las películas de Be_3N_2 mediante análisis de las microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica, para estudiar la evolución de la rugosidad en función de la temperatura de sustrato.
- Preparación de la bicapa *AlN/Be₃N₂*.
- Perfiles de concentración y caracterización por difracción de rayos X y reflectancia óptica de la bicapa *AlN/Be₃N₂*.

Capítulo II

Fundamentos teóricos, técnicas de crecimiento y caracterización

En este capítulo se presenta una revisión de la técnica de depósito por ablación láser utilizada en el crecimiento de las películas delgadas de AlN y Be_3N_2 , así también se hace la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

II.1 Propiedades físicas del nitruro de aluminio

El nitruro de aluminio semiconductor del grupo III-V ha estado en los últimos años en el interés de la comunidad científica de materiales debido a sus propiedades únicas, ya que tiene alta conductividad térmica, estabilidad química y una amplia brecha de energía prohibida (6.2 eV a temperatura ambiente) (Feiler *et al.*, 1997). Es resistente a las altas temperaturas, tiene un coeficiente de expansión térmico ($2.56 \times 10^{-6}/K$) comparable al del silicio, lo que hace a las películas de AlN un material no solo para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (Vispute *et al.*, 1995) y (Ohta *et al.*, 2002), sino también para pasivación de superficies en semiconductores y aislantes, así como en aplicaciones para dispositivos de onda acústica superficial (Iriarte *et al.*, 2003).

El nitruro de aluminio tiene dos fases conocidas: las estructuras wurtzita y zincblenda, siendo la primera la fase más estable con $a=3.111 \text{ \AA}$ y $c=4.978 \text{ \AA}$ (figura 2), cada átomo de aluminio está ligado a cuatro átomos de nitrógeno y viceversa, formando un tetraedro distorsionado con tres enlaces $Al-N$ separados 120° y situados en un plano perpendicular. En la tabla I, se muestran algunos datos para el AlN .

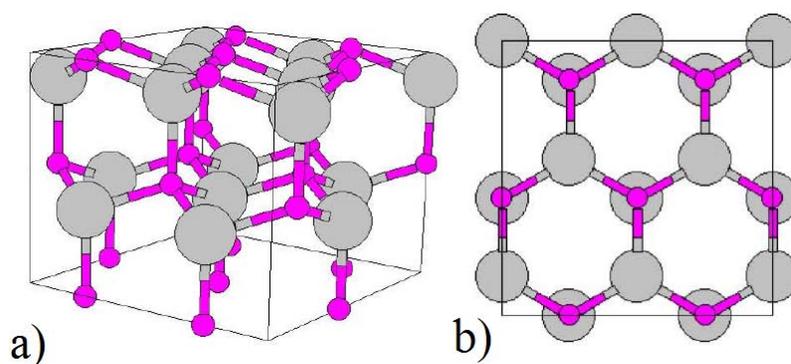


Figura 2. Estructura hexagonal de AlN , vista en la dirección: a) xyz y b) (100) .

Tabla I. Propiedades del AlN

Propiedad	Valor
Brecha de energía prohibida	6.2 eV
Densidad	3.3 g/cm^3
Punto de fusión	$> 3500^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	2.85 W/cm K
Resistividad ρ	$10^{13} \Omega \text{ cm}$
Índice de refracción	1.98-2.15

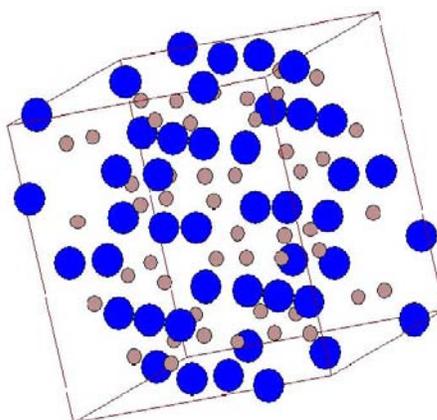
II.2 Propiedades físicas del nitruro de berilio

El nitruro de berilio tiene dos fases conocidas: alfa y beta. La fase alfa tiene estructura cúbica, la cual es estable entre 20°C y 1200°C y, para temperaturas sobre 1400°C , cambia a la estructura hexagonal, la cual es la fase beta (Reyes-Serrato *et al.*, 1997) y (Moreno Armenta *et al.*, 2000). La celda unitaria de la fase alfa tiene 40 átomos con parámetro de red $a=8.145 \text{ \AA}$. El ancho de la brecha prohibida reportado para la fase alfa es de 3.8 eV (Soto *et al.*, 2002b). Este valor bastante grande del ancho de brecha prohibida del Be_3N_2 lo hacen candidato para el desarrollo de aplicaciones en

Tabla II. Propiedades del Be_3N_2

Propiedad	Valor
Brecha de energía prohibida	3.8 eV
Densidad	2.7 g/cm ³
Punto de fusión	2200°C
Conductividad térmica	2.0 W/cm K
Índice de refracción	1.98-2.38

dispositivos de iluminación y telecomunicaciones (Zanatta *et al.*, 2007), así como en aplicaciones en el UV extremo o rayos X suaves (De la Cruz *et al.*, 2004). En la tabla II, se muestran algunos datos adicionales para el Be_3N_2 y en la figura 3 se muestra su estructura cúbica.

Figura 3. Estructura cúbica del Be_3N_2 .

II.3 Reflexión en metales

Las peculiaridades de la reflexión de la luz en la superficie de los metales se debe a la presencia de un gran número de electrones enlazados tan débilmente con sus propios átomos que, para muchos fenómenos, tales electrones suelen considerarse libres. Las ondas secundarias, provocadas por las oscilaciones forzadas de los electrones libres, dan origen a una onda reflejada fuerte, cuya intensidad puede alcanzar el 95% de la intensidad de la onda incidente y una onda relativamente débil que pasa hacia dentro del metal (Landsberg, 1984). Puesto que la densidad de los electrones libres es muy considerable (del orden de 10^{22} en un cm^3), incluso las capas muy finas del metal reflejan la mayor parte de la luz incidente y son, por regla general, prácticamente opacas. La parte de energía luminosa que penetra en el metal, sufre absorción. Los electrones libres que bajo la influencia de la onda luminosa comienzan a oscilar, interaccionan con los iones de los metales. Como resultado de esto, la energía tomada de la onda electromagnética se transforma en calor. De este modo, la onda electromagnética se amortigua con rapidez dentro del metal y, por lo general, sólo sus capas más superficiales juegan algún papel en todo el proceso descrito.

En dependencia de la conducción del metal se resuelve el problema de que parte de la luz no se transmite por éste como resultado de la reflexión y qué parte se retiene a causa de la absorción. En un conductor ideal, donde las pérdidas por calor de Joule en general no existen; la absorción es igual a cero, de modo que la luz se refleja totalmente (Hecht, 2000).

Así pues, la peculiaridad característica de los metales, que consiste en su elevada capacidad reflectora y la cual se manifiesta en un brillo "metálico" singular de su superficie limpia (no oxidada), está relacionada con la conductividad eléctrica de los mismos.

Hablando en general, cuanto mayor es el coeficiente de conductibilidad, tanto más alta es la capacidad reflectora de los metales (Landsberg, 1984).

Con frecuencias relativamente pequeñas (rayos infrarrojos), las propiedades ópticas del metal dependen principalmente de la conducta de los electrones libres. Sin embargo, al pasar la luz visible y ultravioleta, comienzan a desempeñar un papel importante los electrones ligados que se caracterizan por su propia frecuencia ubicada en la zona de longitudes de onda más cortas. La participación de estos electrones determina las llamadas propiedades ópticas no metálicas.

II.3.1 Simulación de espectros de reflectancia

Para la simulación de los espectros de reflectancia de películas dieléctricas, se cuenta con el software comercial TFCalc 3.5. Es un programa que está diseñado para simular recubrimientos de capas y multicapas finas que se aplican a diversos equipos ópticos, como lentes, monitores de computadores, gafas, entre otros, para controlar la luz reflejada, transmitida y absorbida a longitudes de onda desde los rayos-x hasta el infrarrojo lejano.

Un efecto de los recubrimientos es determinar cómo las capas controlan la interferencia y la luz absorbida. Este programa permite modelar la respuesta de una superficie con cierto espesor de recubrimiento, cuando luz de una longitud de onda determinada incide en la superficie bajo ciertas condiciones. Este programa presenta un esquema de la superficie y su ambiente, ya que permite manipular los diferentes parámetros como la longitud de onda de la luz, el medio y ángulo incidente, el substrato, el espesor, entre otros. El modelo físico que utiliza el programa de cómputo se observa en la figura 4.

Los datos de la fuente de iluminación se encuentran en una base datos, almacenados

en una tabla de intensidades espectrales y longitudes de onda. El ángulo de incidencia de la fuente de iluminación puede variar de 0 a 89.99 grados. Se puede elegir el tipo de sustratos de una base de datos, así como como el medio incidente y de salida. El espesor del sustrato se considera como un medio masivo y también se permite elegir su espesor. También el modelo permite elegir qué superficie atravesará primero la fuente de luz, adelante o atrás, es decir la luz puede provenir de uno o de otro lado de la capa.

Si el sustrato y el medio de salida son diferentes, las reflexiones debido a la superficie externa (back) pueden ser calculadas por el programa de cómputo. En caso de que el medio de salida y del sustrato sea el mismo, se considera que no existe capa externa (back).

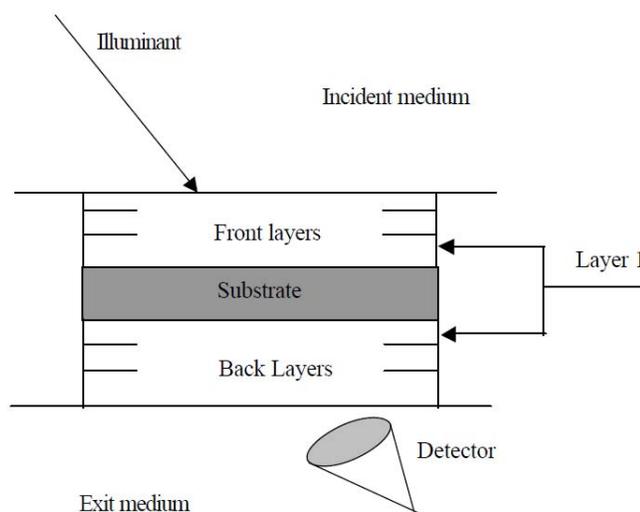


Figura 4. Diagrama del modelo físico utilizado por el programa de cómputo TFCalc 3.5.

II.4 Técnica de ablación láser

Para el crecimiento de capas y multicapas de nitruros del grupo III-V se han utilizado técnicas como, depósito por epitaxia de haz molecular (MBE) y depósito por vapores

químicos metal-orgánicos (MOCVD) (Tong *et al.*, 2003). Comparado con estas técnicas, ablación láser es una técnica nueva para el crecimiento de materiales con aplicaciones en dispositivos reflectores. Sin embargo, este proceso tiene muchas ventajas respecto a otras técnicas de depósito convencionales, como la rápida velocidad de crecimiento, la habilidad de evaporar congruentemente fuentes de multicomponentes y la producción de átomos, moléculas, iones y cúmulos con alta energía, que realiza la producción de películas epitaxiales. PLD en la actualidad ha sido usada para la producción de películas dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, capas semiconductoras y superredes.

La palabra LASER es un acrónimo de **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation. La radiación láser es una fuente de intensa energía bajo la forma de luz coherente. Cuando un material se irradia con un haz de luz láser de alta intensidad y el material alcanza altas temperaturas en el punto de irradiación, ocurre un fenómeno conocido como ablación láser.

El primer trabajo sobre producción de películas delgadas por ablación láser y vaporizando un blanco sólido fue reportado por Smith y Turner (Smith y Turner, 1965). Ellos usaron un láser de ruby con una longitud de onda de 694 nm, irradiancia de 10^6 Wcm^2 y con un ancho de pulso de 1 milisegundo, produciendo películas de Sb_2S_3 , As_2S_3 , Se , $ZnTe$, Te , MoO_3 , $PbCl_2$, $PbTe$ y Ge . El depósito de películas metálicas por la técnica de ablación láser fue presentado por primera vez por Schwarz y Tourtellotte (Schwarz y Tuortellotte, 1969). En este trabajo depositaron películas de Cr , W , Ti , C , Sb_2S_3 , ZnS , $SrTiO_3$ y $BaTiO_3$ utilizando un láser de Nd-glass. Sin embargo, la técnica empezó a ser relevante gracias al trabajo realizado por Dijkkamp y colaboradores (Dijkkamp *et al.*, 1987), quienes depositaron películas delgadas superconductoras de altas temperaturas críticas con un alto grado de control en la estequiometría, superior al que se tenía con evaporación o sputtering. A partir de este reporte se han realizado gran

cantidad de trabajos que han permitido la comprensión de los mecanismos y de las características del proceso de ablación, de tal forma que permitan mejorar la calidad de las películas depositadas. Jackson y Palmer, 1994, señalan las principales características de la técnica, como: transferencia de la estequiometría del blanco a la película depositada, la versatilidad para ser utilizada tanto en ultra alto vacío (UHV) como en altas presiones de gases reactivos, altas velocidades de depósito y la presencia de “gotas” sobre la superficie del sustrato. Hoy en día la técnica de ablación láser se utiliza para sintetizar películas de una gran variedad de compuestos, tales como: óxidos, nitruros, carburos, sistemas de multicapas, polímeros y fullerenos (Prieto López, 2009).

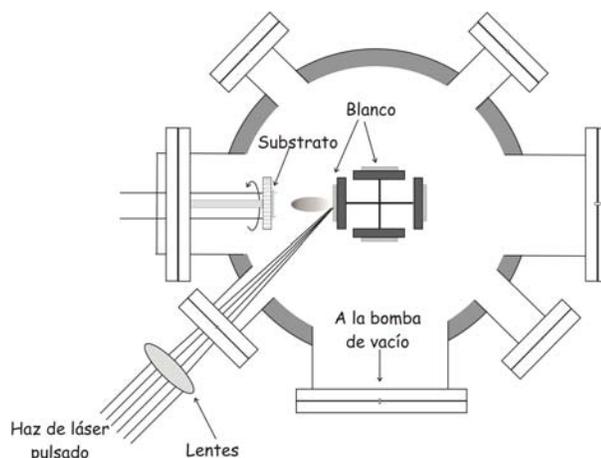


Figura 5. Esquema del sistema de ablación láser.

Conceptual y experimentalmente, la técnica de PLD es simple, tal como se muestra en la figura 5. El diagrama esquemático consiste en un blanco y un sustrato alojados en una cámara de vacío. Un láser de excímero pulsado de alta potencia incide sobre el blanco fotoevaporando el material, el cual se deposita posteriormente en el sustrato para formar una película delgada. Se utiliza un sistema de componentes ópticos para enfocar el láser sobre la superficie del blanco para maximizar la densidad de potencia. Finalmente, el crecimiento de las películas se puede llevar a cabo en un ambiente reactivo

que contenga algún tipo de gas con o sin excitación de plasma.

En contraste con la simplicidad del sistema experimental, el proceso de ablación implica fenómenos complejos que, de manera general, se pueden dividir en tres etapas:

- a) interacción del láser con el blanco,
- b) interacción del láser con el material expulsado,
- c) expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada.

II.4.1 Interacción del láser con el blanco

La remoción o erosión de material en el blanco se debe a la irradiación de éste con un láser. Al incidir los pulsos de láser (de alta potencia) con duración del orden de los nanosegundos, se provoca un alto calentamiento en la capa superficial del blanco, resultando una sublimación de las capas superficiales. La rapidez de calentamiento, fusión y la evaporación durante la irradiación de los pulsos de láser depende de los parámetros del láser (como la densidad de energía del pulso, la duración del pulso y la longitud de onda) y de las propiedades del blanco, tanto ópticas (reflectividad, coeficiente de absorción) como termofísicas (capacidad calorífica, densidad, conductividad térmica, etc.) (De la Cruz, 2001).

Una forma sencilla para estimar la cantidad de material evaporado durante un pulso consiste en utilizar un balance de energía, para ello se considera que la energía incidente del láser es igual a la energía necesaria para evaporar las capas superficiales del blanco, la energía absorbida por el plasma y la pérdida de energía por el sustrato; la suma de las dos últimas formas lo que se conoce como umbral de energía E_{th} . El balance de energía se expresa en la siguiente ecuación (Rajiv *et al.*, 1990):

$$\Delta x = \frac{(1 - R)(E - E_{th})}{(\Delta H + C_v \Delta T)} \quad (1)$$

donde Δx es el grosor del material evaporado, R la reflectividad del blanco, ΔH el calor latente de vaporización, C_v la capacidad calorífica a volumen constante y ΔT el máximo cambio de temperatura. Esta ecuación sólo es válida en un régimen donde la longitud de difusión térmica $(2D\tau)^{\frac{1}{2}}$ es mayor a la longitud de absorción del láser en el blanco dado por $\frac{1}{\alpha}$, en los que D representa la difusividad térmica del material, τ el tiempo que dura el pulso y α el coeficiente de absorción (Rajiv *et al.*, 1990).

II.4.2 Interacción del láser con el material evaporado

Con el inicio del pulso comienza la emisión de material del blanco y, debido a que el pulso dura algunos nanosegundos (5 a 30), parte de él llega a interactuar con el material emitido, alterando su composición y estado energético. Esta absorción de energía provoca la disociación de moléculas presentes y la ionización de átomos neutros mediante procesos fotónicos o impacto electrónico, dando paso a la formación de un plasma (Rajiv *et al.*, 1990).

La absorción de la energía del láser inicialmente se realiza mediante la absorción de un fotón por un electrón, a esto se le conoce como proceso de Bremsstrahlung inverso. La capacidad de absorción de energía del plasma se determina con el coeficiente de absorción del plasma, α_p , el cual tiene la siguiente expresión (Rajiv *et al.*, 1990):

$$\alpha_p = 3.69 \times 10^8 \left(\frac{Z^3 n_i^2}{T^{0.5} v^3} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{hv}{kT} \right) \right] \quad (2)$$

donde Z es la carga promedio del plasma, n_i la densidad iónica del plasma, T la

temperatura del plasma, ν es la frecuencia de la luz del láser, h es la constante de Planck y k la de Boltzmann. Como se observa en la expresión, el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad iónica; por este motivo la mayor absorción se da en la cercanía de la superficie del blanco, pues es ahí donde se encuentra la mayor concentración de especies ionizadas, ya que la gran velocidad de expansión del plasma provoca una rápida disminución de la densidad de iones y electrones, de tal manera que en regiones alejadas de la superficie del blanco, el plasma se vuelve transparente al láser (Rajiv *et al.*, 1990).

II.4.3 Expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada

Cuando finaliza el pulso láser, el plasma continúa expandiéndose pero ahora de forma adiabática, pues no recibe más energía del láser por lo tanto, tampoco hay más partículas evaporadas que sigan alimentando al plasma. En este régimen, la energía térmica se transforma rápidamente en energía cinética, lo que provoca que se alcancen grandes velocidades de expansión de las partículas que componen el plasma.

El plasma tiene una velocidad que está controlada por el gradiente de presión y la masa de las partículas que lo forman. La dirección de expansión en la que se alcanza la máxima velocidad de las especies es la dirección perpendicular a la superficie del blanco. Esto da origen a la forma alargada característica del plasma conocida como pluma del plasma. La forma que adquiere el plasma durante su expansión adiabática da información de la distribución de densidad de partículas que contiene; esta forma adquirida la mantiene durante el depósito. A esto se debe que las características del

plasma influyen en las características de la película depositada (Prieto López, 2009).

Las principales ventajas del método de ablación láser son:

- a) Posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando la estequiometría,
- b) Capacidad de controlar el espesor de la capa con buena precisión, lo que ha permitido trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren de espesores de unas cuantas monocapas,
- c) La limpieza del proceso debida, por un lado, a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación y, por otro, el bajo nivel de impurezas debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos.

A pesar de las ventajas que posee la técnica de ablación láser, también presenta varias desventajas entre las que podemos mencionar:

- a) Falta de uniformidad en las películas debido a que no pueden depositarse áreas grandes debido a la alta direccionalidad de la pluma de ablación, haciendo que el área de depósito con grosor homogéneo no sea mayor a unos pocos mm^2 (Rajiv *et al.*, 1990),
- b) La formación de partículas o salpicado de gotas sobre la superficie del sustrato, a lo que comúnmente se le llama “splashing”. El origen de estas gotas no se conoce con precisión, sin embargo, existen estudios que atribuyen un origen distinto a cada tipo de gota según su dimensión. Por ejemplo, se asume que las gotas más grandes provienen directamente del blanco, como material fundido que no alcanzó a evaporarse debido a la baja energía del láser. Esto sugiere que la solución más recomendada en la literatura es buscar el valor óptimo de energía del láser, al cual se obtenga una buena evaporación del material, sin exceder el límite máximo de energía a partir del cual se generan mecanismos que producen gotas pequeñas (Fhähler *et al.*, 1997),
- c) La prolongada irradiación del láser sobre el blanco hace que la superficie sea cada

vez más rugosa, por lo que la fluencia del láser sobre el blanco disminuye.

II.5 Arreglo experimental

El depósito y caracterización in-situ de las películas de *AlN* y *BeN* se llevó a cabo en un sistema de ablación láser RIBER LDM-32 (ver figura 6). Este sistema está formado por tres cámaras de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés) interconectadas entre sí, pero totalmente independientes mediante válvulas de compuerta. El UHV de las cámaras se logra mediante bombas turbomoleculares y bombas iónicas, alcanzándose una presión base en la cámara de introducción de 10^{-8} Torr; y en las cámaras de crecimiento y análisis del orden de 10^{-9} Torr. Cada cámara tiene su propia bomba iónica acompañada de una bomba sublimadora de titanio y su propio medidor de vacío. A continuación se describen.

II.5.1 Cámara de introducción

Esta cámara se utiliza para la introducción de blancos y substratos. Es la única que se expone al ambiente durante todo el procedimiento (para introducir o extraer los substratos o blancos); para recuperar el vacío se inicia con una bomba turbomolecular, donde se alcanza una presión de 10^{-5} Torr y después se sigue el bombeo con la iónica hasta 5×10^{-8} Torr. Esta cámara se encuentra equipada con un manipulador con dos posiciones para portamuestra.



Figura 6. Fotografía del sistema RIBER LDM-32.

II.5.2 Cámara de crecimiento

En esta cámara se realizan los depósitos de películas delgadas por ablación láser; el láser pulsado entra por una ventana de cuarzo fundido transparente al ultravioleta (UV), región en la que se encuentra la longitud de onda del láser utilizado. La presión base de esta cámara es aproximadamente 10^{-10} Torr. Cuenta con un manipulador donde el substrato puede estar girando para que el depósito sea más uniforme y un calefactor con capacidad para calentar el substrato hasta 750°C . Para los blancos se cuenta con un manipulador con cuatro posiciones para cuatro blancos diferentes, los cuales pueden ser alternados de forma motorizada. Esto permite depositar sistemas de bicapas o multicapas sin pérdida de tiempo al intercambiar los blancos.

II.5.3 Cámara de análisis

En esta cámara se realizan estudios de forma *in situ* por espectroscopía de electrones Auger (conocido como AES, por sus siglas en inglés Auger Electron Spectroscopy) y espectroscopía de fotoemisión de rayos x (conocido como XPS, por sus siglas en inglés X ray Photoemission Spectroscopy). Además, se encuentra equipada con un cañón de haz de iones de argón de bombeo diferencial y un manipulador de muestras con dos posiciones. Una de estas posiciones tiene un calefactor que permite un calentamiento de hasta 1000°C . La cámara de análisis tiene una presión base del orden de 10^{-10} Torr.

Para realizar espectroscopía Auger y REELS se cuenta con un cañón de electrones en un intervalo de energía de 0.6 a 10 KeV. Para las medidas de XPS se cuenta con dos fuentes de rayos X de doble ánodo (Al y Mg), cuyas energías son provenientes de la transición $K\alpha$ del aluminio y la de magnesio, respectivamente. La primera con energía de 1486.6 eV y un ancho de línea de 0.85 eV y la segunda con una energía de 1253.6 eV y un ancho de línea de 0.7 eV.

Un componente muy importante del sistema de caracterización es el analizador de electrones marca CAMECA, modelo MAC-3. Este analizador de electrones tiene la capacidad de ser utilizado en espectroscopías AES, XPS y REELS.

II.5.4 Láser

Para los depósitos de AlN y BeN se utilizó un láser exímero de la marca Lambda Physik modelo 210, de KrF con longitud de onda de 248 nm y duración de pulso de 20 ns. Este modelo permite variar la frecuencia de repetición de los pulsos de 1 a 100 Hz y

la energía por pulso de 100 a 1000 mJ por medio de una computadora que lo controla. (ver figura 7).

Los láseres de exímero son una familia de láseres en donde la luz es emitida por una molécula que posee un tiempo de vida muy corto y está formada por una molécula de un gas raro (por ejemplo, argón, kriptón o xenón) y un átomo de halógeno (por ejemplo, fluor, cloro o bromo).

El nombre exímero es una contracción de “Excited Dimer”, ya que este tipo de láser requiere de una molécula diatómica, en la cual los átomos que la componen se unen en su estado excitado pero no en su estado base. Las moléculas importantes de gases raros y haluros incluyen fluoruro de argón (ArF), fluoruro de kriptón (KrF) y cloruro de xenon ($XeCl$). Estas moléculas tienen tiempos de vida muy cortos y se disocian liberando la energía de excitación a través de fotones UV.



Figura 7. Fotografía del láser excímero LPX 210.

Los láseres de exímero son excitados mediante el paso de un corto e intenso pulso eléctrico a través de la mezcla de gases que contiene al halógeno y el gas raro. Normalmente, 90% o más de la mezcla es un gas que sirve como receptor o “buffer” (típicamente se utiliza helio o neón) que no toma parte en la reacción. La mezcla contiene un pequeño

porcentaje de un gas raro (argón, criptón, o xenón) que se convierte en parte de la molécula del exímero y una pequeña fracción que suministra los átomos necesarios del halógeno.

Como en otros láseres pulsados de alta potencia, la descarga en un láser de exímero es perpendicular a la longitud del tubo. Los tubos deben resistir el ataque de la alta corrosividad de los halógenos del gas del láser. Los tubos del láser de exímero se llenan con la mezcla del gas, posteriormente se sellan y se utilizan por un determinado número de disparos hasta que el gas necesita reemplazarse. El volumen del tubo es mucho más grande (100 a 1000 veces) que el volumen donde la descarga excita la acción del láser. A menudo, el gas pasa a través de un sistema reciclador que ayuda a extender la vida del gas. La energía del pulso láser decae con el tiempo, hasta que el gas desgastado debe ser bombeado fuera de la cámara para ser reemplazado. El número de disparos que pueden hacerse depende del gas y pueden ser millones en algunos casos, como sucede para el cloruro de xenón. Aunque ese número de disparos puede sonar impresionante, una pequeña multiplicación muestra que, a una alta tasa de repetición, el tiempo es mínimo. Un láser de 200 hertz genera 720,000 pulsos en una hora. Así, el suministro del gas es parte importante en la configuración de un láser exímero.

II.6 Caracterización *in situ*

La relevancia de la caracterización *in situ* radica en que se analizan las películas obtenidas antes de ser expuestas al medio ambiente, evitando de esta manera posibles alteraciones en su composición química.

II.6.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Uno de los parámetros más importantes en la evaluación de la calidad de las películas de *AlN* es la cantidad de nitrógeno incorporado. Este dato cobra relevancia ya que la cantidad de aluminio sobre la superficie de la película determina las propiedades de reflexión, permitiendo obtener una película con propiedades metálicas o dieléctricas. La espectroscopía de fotoemisión de rayos X es una técnica de análisis de superficies que permite hacer estudios cualitativos y cuantitativos de los diferentes elementos de una muestra en una capa de 2 nm de profundidad respecto a la superficie. Permite también identificar el estado químico en que se encuentran dichos elementos, ya que los enlaces atómicos provocan pequeños desplazamientos en la energía de los niveles electrónicos y dichos desplazamientos pueden ser detectados por esta técnica.

La espectroscopía de fotoelectrones fue desarrollada en la década comprendida entre los años de 1950 a 1960 por Kai M. Siegbahn, razón por la cual le fue otorgado el premio nobel de física en 1981. Esta técnica es aplicada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química de la superficie de un material. Al ser una técnica de análisis de superficie, la información obtenida es proporcionada por los primeros 2 nm de profundidad respecto a la superficie. Haciendo un análisis más detallado de los espectros obtenidos por esta técnica se puede extraer información del entorno químico de la muestra analizada, como lo es el estado de oxidación y el tipo de compuesto químico formado.

El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico descrito inicialmente por Einstein en 1905, quien usó el concepto de fotón para describir la eyección de electrones por una superficie. En el experimento elemental de XPS la superficie de la muestra se irradia usando una fuente de rayos X dentro de una cámara de ultra alto vacío. El fotón

de rayos X, de energía $h\nu$, incide sobre los átomos de la muestra, interactuando sobre algún electrón con un nivel de energía de amarre E_b . Como resultado, un fotoelectrón se desprende de la superficie con una energía cinética E_k , dada por la relación de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b$$

Si el fotoelectrón tiene suficiente energía, puede escapar de la superficie del sólido, venciendo la función trabajo de la muestra y se dice que ocurre fotoemisión. Ver figura 8.

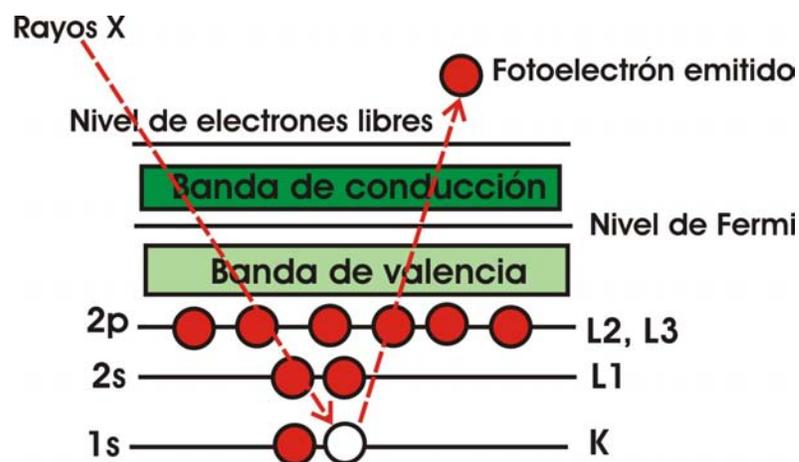


Figura 8. Esquema de niveles de energía para XPS.

Debido a que los niveles de energía dentro del sólido están cuantizados, los fotoelectrones tienen una distribución de energía cinética que consiste en una serie de bandas discretas que reflejan la distribución o estructura electrónica de los átomos de la muestra. La determinación experimental de la distribución característica para cada muestra por medio de los fotoelectrones producidos por la exposición a los rayos X se denomina XPS.

La espectroscopía de electrones fotoemitidos es considerada una técnica sensible a las propiedades de la superficie pues, a pesar de que los fotones alcanzan a penetrar

alrededor de 10 micras, dependiendo de cada material, el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, siendo este de alrededor de 10 nm, por lo que los electrones que se pueden detectar provienen de las capas más superficiales del material que es analizado; esto se puede observar en la figura 9.

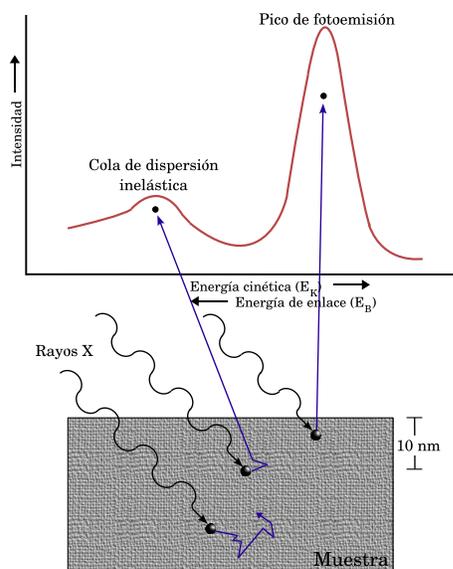


Figura 9. Diagrama que ilustra el origen de donde provienen los electrones del sólido para contribuir al pico de fotoemisión.

Con los espectros obtenidos por XPS es posible identificar los estados químicos de una superficie mediante la posición en energía de los picos y la separación entre ellos. Este punto es de vital importancia para el presente trabajo, ya que determina si se han depositado películas con la estequiometría deseada, lo cual determina las diferentes propiedades del material. También es posible hacer análisis cuantitativos calculando el área debajo de los picos característicos de cada elemento presente en la muestra y los factores de sensibilidad de la técnica para cada uno de estos elementos.

En este trabajo, las medidas de XPS se realizaron *in situ* con radiación $Al K\alpha$ (emisión con $\lambda = 8.339\text{\AA}$, correspondiente a una energía de 1486.6 eV) y un analizador de electrones MAC-3. Se efectuaron dos tipos de análisis de XPS sobre las muestras:

uno general o de baja resolución y otro de un rango de energía determinado de alta resolución. Con el análisis general es posible observar una amplia ventana de energía de enlace, esto se hace con la finalidad de detectar picos de todos los elementos presentes en la superficie de las películas. Los espectros generales se realizaron en un rango de energía de enlace de 1200 a 0 eV, con un paso de 1 eV, resolución nominal de 3 eV y 10 ciclos por medida.

Los espectros de alta resolución se realizan en una ventana de energía de enlace específica, generalmente se lleva a cabo en la región correspondiente al pico más significativo de cada elemento. Este análisis se hace para tener una mejor resolución del pico y poder observar con mayor detalle su forma, así como medir el área del pico, misma que se utiliza para la cuantificación elemental. En este trabajo los análisis de alta resolución se hicieron para el pico 2p del aluminio (Al_{2p}), 1s del nitrógeno (N_{1s}), 1s del Berilio (Be_{1s}) y 1s del oxígeno (O_{1s}).

Para la cuantificación elemental, además del área del pico significativo de cada elemento presente en la muestra, es necesario calcular el factor de sensibilidad relativo, S , para cada elemento, el cual se obtiene a partir de la expresión (Repoux, 1992).

$$S = \sigma \lambda_{IMFP}(E_k) T(E_k) L(\theta) \quad (3)$$

donde σ es la sección eficaz de fotoionización, $\lambda_{imfp}(E_k)$ es el camino libre medio inelástico, $T(E_k)$ es la función de respuesta del analizador, la cual es una característica propia de cada sistema y que se puede aproximar como el inverso de la energía cinética, y $L(\theta)$ es el término anisotrópico, que se refiere a la probabilidad de que el fotoelectrón salga en la dirección del analizador y está dado por la expresión (Walls y Smith, 1994):

$$L(\theta) = 1 + 0.5\beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \quad (4)$$

donde β es una constante para cada nivel de energía, conocida como parámetro asimétrico (Reilman *et al.*, 1976) y θ es el ángulo entre el analizador y la fuente. De la expresión se deduce que hay un ángulo θ especial de 54.7° en el que $L(\theta)$ toma el valor de 1. En el sistema utilizado en este trabajo el ángulo θ es de 60° , muy cercano al ángulo especial. Debido a eso se despreció la contribución del término anisotrópico en el cálculo de S. Con el área del pico característico de cada elemento en la muestra y con el factor de sensibilidad para cada uno de ellos es posible hacer la cuantificación utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \times 100\% \quad (5)$$

donde C_x es la concentración, I_x es el área del pico y S_x el factor de sensibilidad, todos correspondientes al elemento x; el denominador representa la suma de la razón entre área del pico y factor de sensibilidad para cada elemento presente en la muestra.

La precisión en el análisis cuantitativo está asociado principalmente al cálculo del factor de sensibilidad teórico, ya que este debe ser ajustado para cualquier equipo, en este trabajo en particular para el sistema Riber Cameca-MAC3 (De la Cruz, 2001). Los valores para los factores de sensibilidad utilizados fueron de 0.117 para el Al, de 0.421 para el N, 0.0452 para el Be y 0.740 para el O.

II.6.2 Espectroscopía de pérdidas de energía de electrones por reflexión (REELS)

La espectroscopía de pérdidas de energía de electrones por reflexión es una herramienta muy poderosa para la caracterización de materiales de forma *in situ*. Esta herramienta espectroscópica permite observar los mecanismos de conducción en los sólidos, Soto *et al.* (2004) y se ha utilizado para obtener información de las propiedades electrónicas de sólidos como: camino libre medio elástico e inelástico y sección eficaz de dispersión elástica e inelástica. Así, también es una técnica que permite determinar las propiedades ópticas de películas delgadas y, de acuerdo a recientes teorías, las propiedades mecánicas están fuertemente correlacionadas a la densidad de electrones de valencia, Soto *et al.* (2011). Esta técnica es muy útil en estudios de películas debido a su elevada sensibilidad superficial (para una energía primaria del orden de 2000 eV se tiene una profundidad de sólo unas decenas de Å) y a la facilidad de preparación de la muestra para su análisis Prieto López (2009). En el presente trabajo se utilizaron las medidas de REELS para determinar la densidad de las películas de nitruro de aluminio y nitruro de berilio. En dichos espectros es posible observar la presencia del plasmón de volumen que nos indica de forma clara la formación del nitruro.

Cuando una partícula cargada se mueve dentro de un sólido aparece un complejo sistema dinámico de respuesta a esta perturbación. Por ejemplo los electrones del medio se mueven de manera de apantallar a la carga externa. Si la velocidad del proyectil es alta, es de esperar la aparición de modos colectivos de oscilación del gas de electrones del sólido o plasmón, nombre que se le da al cuanto de energía asociado a estas oscilaciones.

Experimentalmente, en la espectroscopía de pérdida de energía electrónica por reflexión se dispone de un haz de electrones con una cierta energía, E , que se envía a un

ángulo θ respecto de la superficie. Los electrones de este haz se reflejan a distintas profundidades con una cierta probabilidad. Una parte de estos electrones serán detectados en la dirección de reflexión especular y se les medirá su energía. En la figura 10 se muestra un detalle de este proceso.

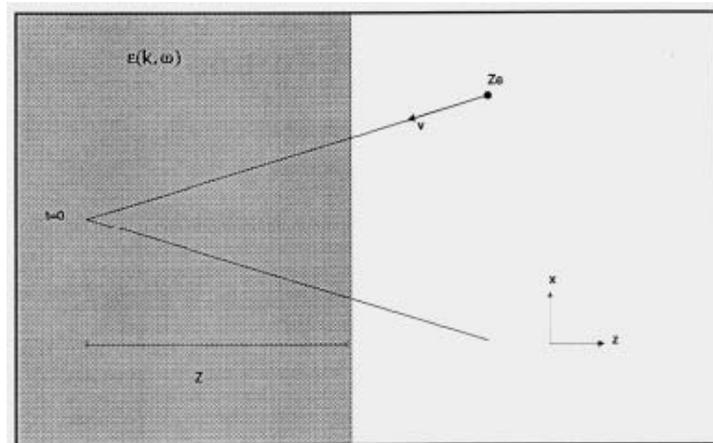


Figura 10. Trayectoria de un haz de electrones al incidir sobre una superficie de un sólido durante un experimento REELS.

Como resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra, algunos electrones experimentan dispersión elástica y el resto sufre dispersión inelástica. La dispersión elástica se refiere a que los electrones no pierden energía al chocar con la muestra y que la abandonan con la misma energía cinética que incidieron. Por otro lado, la dispersión inelástica involucra la pérdida de energía cinética debido a interacciones aleatorias con la muestra dentro de la región cercana a la superficie. Tales interacciones pueden ser: excitaciones fonónicas, transiciones inter e intrabanda, ionización de niveles internos y excitaciones de plasmón, Shouleh *et al.* (1993).

Para el cálculo de la densidad electrónica y densidad de masa se utilizan las siguientes relaciones.

$$\sigma_e = \frac{m_e \epsilon_0}{\hbar^2 e^2} E_p^2 \quad (6)$$

Donde: m_e = masa del electrón. e = carga del electrón. ϵ_0 = permitividad del vacío. \hbar = constante de plank. E_v = energía del plasmón en eV.

$$\sigma_m = \frac{m_e \epsilon_0}{\hbar^2 e^2} E_p^2 \quad (7)$$

Los experimentos se realizaron en el sistema Riber descrito en la sección 2.2, utilizando un cañón de electrones a dos energías primarias: 1000 y 2000 eV. La ventana de pérdida de energía se fijó de 0 a 100 eV a partir del pico elástico, con paso de 0.1 eV, resolución nominal de 1 eV y 10 ciclos.

II.7 Caracterización *ex situ*

II.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM nos permite analizar de manera macroscópica la topografía de una superficie y detectar inhomogeneidades en la superficie. Esta técnica tiene especial importancia para nuestro estudio ya que, para tener materiales con posibles aplicaciones en dispositivos reflectores, es indispensable contar con superficies limpias y libres de defectos. Esta caracterización permitió determinar las condiciones óptimas de presión y temperatura durante el depósito de las películas delgadas con el objetivo de generar películas con menores defectos superficiales.

El principio básico de un microscopio electrónico de barrido consiste en hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, lo que permite que se realice un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen distintas interacciones que dan lugar a una serie de señales, como pueden ser: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y electrones absorbidos (por la muestra), ver figura 11. Todas estas señales se pueden aprovechar empleando analizadores adecuados según el proceso a estudiar (de ahí el nombre de cada técnica) y así, obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina, etc.).

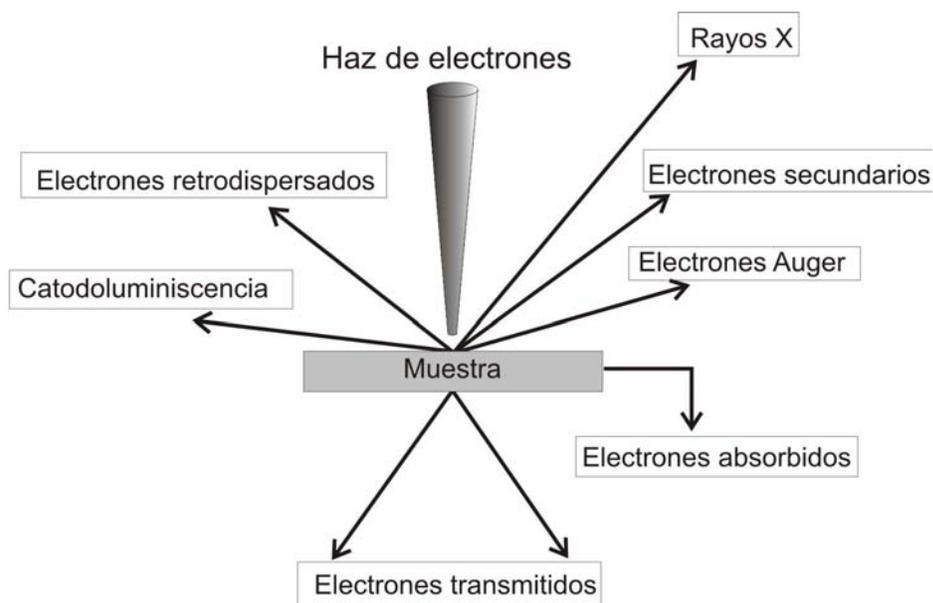


Figura 11. Fenómenos que ocurren al incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra (ver figura 11) hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz

incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

Las imágenes de SEM mostradas en este trabajo fueron adquiridas con un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-5300, operado a una diferencia de potencial de 15 kV y una magnificación de 5000x (ver figura 12).



Figura 12. Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.

II.7.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica no destructiva que es capaz de estudiar las características estructurales de la superficie de los sólidos a alta amplificación. Es útil para poder cuantificar la rugosidad y determinar la morfología de las muestras que se analizan. Para nuestro trabajo, uno de los objetivos es conocer la rugosidad de la superficie de las películas delgadas, siendo posible por esta técnica determinar con mucha precisión la rugosidad promedio o raíz cuadrática media (RMS, por sus siglas en inglés).

La técnica de AFM es una técnica de imagen tridimensional de alta resolución. Se basa en las fuerzas de interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra. En su modo de operación, una punta montada en un *cantiléver* se acerca lo necesario a la superficie de la muestra para establecer la relación inicial de fuerza interatómica deseada en la medición, este parámetro inicial también es conocido como punto de referencia. Una vez establecido el valor del punto de referencia, la muestra se desliza lateralmente con respecto a la punta, mientras que la posición vertical del cantiléver es monitoreada por un sensor. La variación de altura en la muestra provoca la deflexión del cantiléver hacia arriba o hacia abajo. Esto ocasiona cambios en la posición de salida del sensor porque se desvía del punto de referencia, lo cual genera una señal de error. Esta señal de error es utilizada por el circuito o lazo de retroalimentación para mantener una deflexión constante del cantiléver.

Durante la operación de esta técnica intervienen varios elementos para lograr el funcionamiento correcto del microscopio, en la figura 13 se esquematizan. En esta figura se incluye el cantiléver, una pequeña viga soportada por un extremo y por el otro sujeta una punta micrométrica, su cara superior funciona como reflector del láser que monitorea su deflexión mientras la punta barre la superficie de la muestra. También se observa el sensor de la deflexión, el cual varía de acuerdo al modo de detección. El más utilizado es el método óptico, que consiste en hacer incidir un rayo láser sobre la superficie del cantiléver, el haz reflejado es dirigido hacia un fotodiodo integrado por dos secciones A y B. La amplitud de las señales provenientes de ambas secciones del fotodiodo cambia en respuesta a la ubicación del láser, la diferencia entre ambas señales (A-B) es muy sensible a la deflexión del cantiléver, por ello es posible detectar cambios en la deflexión menores a 0.1 nm (Prieto López, 2009).

El AFM tiene dos modos básicos de operación, los cuales se ilustran en la figura 14;

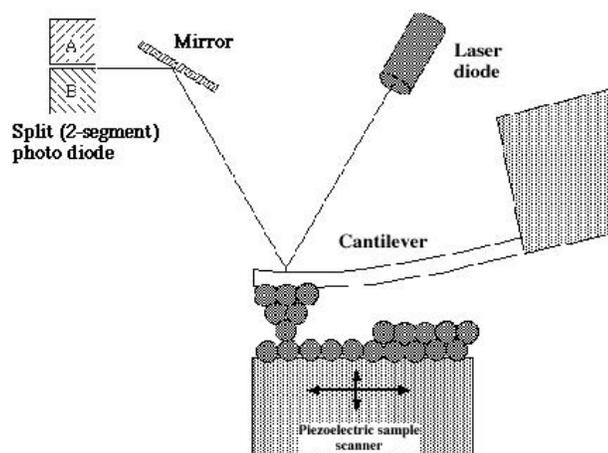


Figura 13. Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

uno es el modo de deflexión o contacto y el otro es el modo de vibración o “tapping”. En el modo de contacto la punta se mantiene muy cerca a la superficie durante el barrido, ejerciendo una fuerza de repulsión del orden de 10^{-9} N, la deflexión del cantiléver se mide de forma directa como se describió anteriormente, procurando mantener siempre la misma distancia entre la punta y la superficie de la muestra.

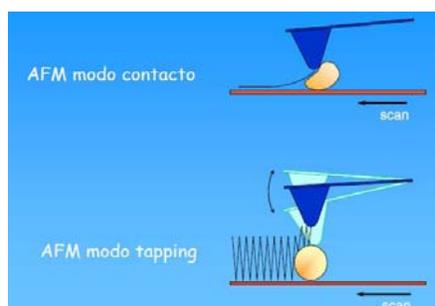


Figura 14. Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica.

En el modo tapping la punta se hace oscilar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia, entre 50 y 500 KHz, mediante un piezoeléctrico, el cual permite grandes amplitudes de oscilación vertical, mayores a 20 nm cuando la punta está alejada de la superficie. Cuando la punta entra en contacto con la superficie hay una reducción en la amplitud de la oscilación debido a la pérdida de energía que produce la cercanía con la

superficie. La reducción de la amplitud o el cambio de fase en la oscilación de la punta se utilizan para identificar y medir la topografía de la superficie.

II.7.3 Difracción de rayos X (XRD)

A diferencia de las técnicas anteriores, sensibles a la superficie, la caracterización por difracción de rayos X es una técnica de volumen, muy conveniente de utilizar ya que permite la obtención de los parámetros cristalográficos de los materiales que nos proporcionan información de la estructura de nuestro material. En primer lugar, a través de un patrón de difracción de rayos X se puede saber si el material es cristalino o amorfo y, en caso de tener un material cristalino, se pueden identificar las fases cristalográficas presentes. Particularmente para nuestro trabajo se estudiaron las películas de nitruro de aluminio para determinar la presencia o ausencia de la fase hexagonal. Para las películas delgadas de nitruro de berilio también es importante realizar esta caracterización para determinar a qué temperatura de sustrato se obtiene la fase cristalina de este material.

El fenómeno de difracción producido por una rejilla óptica con aberturas del orden de la longitud de onda de la luz visible incidente (500 nm) es bastante conocido. De manera análoga, el arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas puede funcionar como una rejilla de difracción para ondas con longitud del orden de la separación de los átomos (del orden de nanómetros). El patrón de difracción obtenido proporciona información de la estructura del cristal. El estudio de la difracción de cristales se realiza comúnmente usando haces de neutrones, electrones y fotones (rayos X). Von Laue, en base a experimentos de difracción de rayos X realizados en monocristales en 1912, predijo que el espectro de difracción de rayos X permitiría obtener información

de las estructuras de la red y de la composición química de los cristales. Un modelo sencillo propuesto por W.L. Bragg en ese mismo año permite predecir la ubicación de los máximos de difracción. En este modelo se supone que las ondas monocromáticas incidentes son reflejadas especularmente por los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano refleja sólo una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse sólo cuando las reflexiones de planos paralelos interfieren constructivamente. Para una distancia de separación d entre los planos, si el haz que incide está en un plano perpendicular a los planos cristalinos y a un ángulo de inclinación respecto a éstos, la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados por los planos adyacentes será de $2d\text{Sen}\theta$. La interferencia constructiva se presenta cuando la diferencia de trayectoria entre rayos reflejados por planos adyacentes es un múltiplo entero n de la longitud de onda (ver figura 15), obteniéndose: $2d\text{Sen}\theta = n\lambda$; esta expresión es conocida como la ley de Bragg.

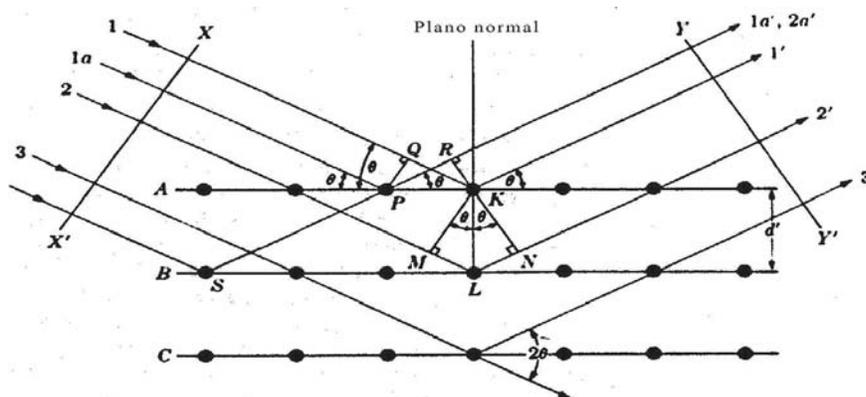


Figura 15. Difracción de rayos X en un cristal.

Para la determinación de las intensidades de los máximos de difracción se requiere de un análisis más profundo, basados en la distribución de los átomos de la celda unitaria, los que a su vez definen la distribución espacial de los electrones. Debido a esto, para la

determinación del patrón de difracción de un cristal determinado es necesario conocer su estructura, la distribución de sus átomos, la concentración atómica y el factor atómico de forma.

A modo de resumen podemos decir que la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión con un gran número de átomos cooperando. Como los átomos se ordenan periódicamente en una red, los rayos dispersados por éstos tienen relaciones de fase definidas, estas relaciones de fase tienen interferencias destructivas y ocurren en muchas direcciones de la dispersión, pero en algunas direcciones dan lugar a interferencias constructivas y se forman rayos difractados.

El equipo utilizado para la obtención de los difractogramas de rayos X es un difractómetro de la marca Phillips modelo X'Pert-MED (ver figura 16).



Figura 16. Fotografía del difractómetro de rayos X marca Phillips modelo X'Pert-MED.

II.7.4 Caracterización óptica por reflectancia

Un rayo de luz, al incidir sobre una interfase entre materiales con distinto índice de refracción, se divide en dos componentes: rayo reflejado y rayo transmitido. El total de

luz reflejada por una película transparente depende de dos contribuciones, la reflexión que ocurre sobre la superficie de la película y la contribución promovida por la reflexión que ocurre en el fondo de ella, misma que se produce cuando la componente transmitida es reflejada por la siguiente interfase (Born y Wolf, 1999).

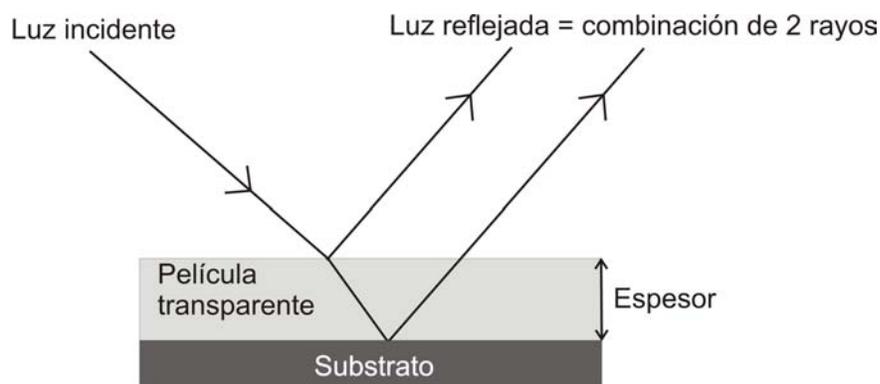


Figura 17. Diagrama de las trayectorias de luz dentro de una película.

Dicho proceso se ilustra claramente en la Figura 17, donde se observa que los dos rayos reflejados recorren trayectorias diferentes, ambos rayos pueden interferir de manera constructiva o destructiva dependiendo de la longitud de onda, grosor de la película, el ángulo de la luz incidente y la longitud de coherencia de la fuente. Como resultado de esta interferencia se genera un patrón o espectro como el que se ve en la figura 18.

Las mediciones de los espectros de reflectancia óptica fueron llevadas a cabo usando una fuente de luz incoherente. Para la toma de los espectros se utilizó un espectrómetro marca Ocean Optics modelo USB2000. En la figura 19 se muestra un esquema de los componentes del sistema para realizar las medidas de reflectancia.

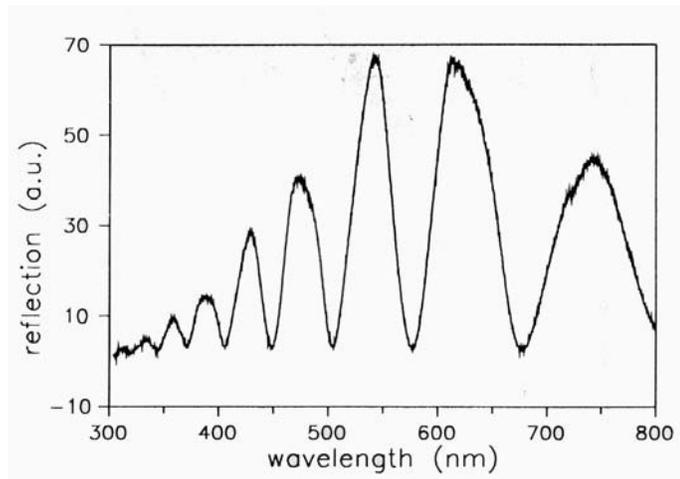


Figura 18. Espectro típico de reflectancia producto de la interferencia de una película transparente.



Figura 19. Esquema del sistema de medición de espectros de reflectancia.

II.7.5 Perfiles de concentración por espectroscopía de electrones Auger (AES)

La espectroscopía de electrones AUGER (AES) junto con la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X son las dos técnicas más importantes para análisis de superficies y pueden considerarse complementarias. En general, XPS posee notable sensibilidad y brinda mayor información química útil, mientras AES tiene la ventaja de una gran velocidad de adquisición y resolución espacial superior (Soto Herrera, 2000).

La técnica de AES ha sido adaptada para su uso en perfiles de profundidad; este análisis consiste en bombardear la muestra con un haz de iones de un gas inerte (argón) de energía entre 0.5 KeV a 5 KeV. Este haz de argón excava la muestra a un ritmo aproximadamente constante y, al mismo tiempo que se realiza la excavación, se monitorean las intensidades de las transiciones Auger correspondientes a los elementos de interés. El equipo utilizado fue un sistema PHI-595, con las siguientes condiciones de operación para la adquisición de datos: 4.5 KV de energía de los iones de argón, presión base 8.2×10^{-10} Torr, al introducir el gas argón la presión de trabajo fue de 5.0×10^{-8} Torr (Ver figura 20).



Figura 20. Equipo SAM-PHI 595 para análisis de AES y perfiles de concentración.

Capítulo III

Detalles experimentales, Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los detalles de la preparación de las películas delgadas de AlN , Be_3N_2 y bicapas AlN/Be_3N_2 depositadas por la técnica de ablación láser. También se presentan los resultados y discusión de las mediciones de las capas y bicapas obtenidas.

El orden de los análisis que se muestran corresponde primero para las películas de nitruro de aluminio y en segundo término para las películas de nitruro de berilio. En la última sección del capítulo se muestran los resultados y discusiones de las caracterizaciones de las bicapas de AlN/Be_3N_2 .

III.1 Preparación de películas de AlN , Be_3N_2 y bicapas AlN/Be_3N_2

Las películas de nitruro de berilio, nitruro de aluminio y las bicapas se depositaron sobre sustratos de silicio (111) y se utilizaron blancos de berilio y aluminio con 99.9% y 99.999% de pureza, respectivamente. El blanco de aluminio fue de 2 pulgadas de diámetro y 5 mm de espesor, el de berilio fue de una pulgada de diámetro y 4 mm de espesor. El gas utilizado fue nitrógeno molecular de ultra alta pureza.

La figura 21 muestra la fotografía del blanco de aluminio utilizado. Se observa en

la parte central del blanco, el área erosionada por el láser después del depósito de una película de nitruro de aluminio.

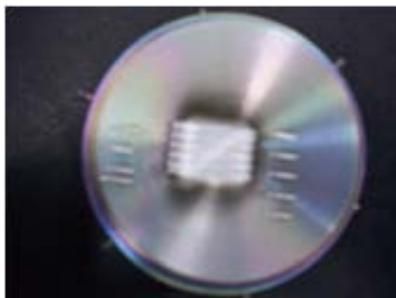


Figura 21. Fotografía del blanco de aluminio de la marca AciAlloy.

Las condiciones de operación del láser (200 mJ de potencia y 5Hz de frecuencia de disparo) se mantuvieron constantes durante todos los depósitos. El substrato se mantenía girando a una frecuencia de 80 rpm y el portablancos hacía un barrido de un 1 cm^2 . La presión base en la cámara de crecimiento antes de iniciar los depósitos fue de 1×10^{-8} Torr.

Para determinar las condiciones adecuadas para encontrar la estequiometría AlN mediante la técnica de ablación laser se depositaron películas delgadas de nitruro de aluminio a temperatura ambiente y variando la presión de nitrógeno de 0 a 100 mTorr. En esta serie de muestras depositadas la superficie de las películas de AlN fueron de color gris metálico y firmemente adheridas a la superficie del substrato.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas de AlN se realizaron crecimientos con una temperatura de substrato de 600°C , e igualmente variando la presión de nitrógeno de 0 a 100 mTorr. El tiempo de crecimiento para todas las películas fue de 90 minutos.

La serie de películas de AlN en función de la presión de N_2 presentaron ligeras variaciones en su color superficial ya que algunas de las muestras presentaron un color

gris con ciertas tonalidades de color verde, esto nos permitió observar que el espesor es diferente conforme nos alejamos del centro de la película y que es propio de la técnica de ablación láser, razón por la cual todas las caracterizaciones fueron realizadas, en la medida de lo posible, al centro de las películas.

Como resultado de la observación de los análisis obtenidos por XPS, SEM, AFM y XRD seleccionamos una presión de trabajo de 60 mTorr para depositar películas de AlN con una fluencia del láser de $4 J/cm^2$, y se varió la temperatura del sustrato entre la del ambiente y $600^\circ C$. En estas películas se observó una coloración superficial entre verde y azul oscuro, con un ligero color amarillo hacia los extremos y transparentes al centro de la película.

Las películas de nitruro de berilio se prepararon fijando la presión de nitrógeno en 25 mTorr y variando la temperatura de sustrato durante el crecimiento de ambiente (RT), $400^\circ C$, $600^\circ C$ y $700^\circ C$. El tiempo de crecimiento se fijó en 90 min. Esta serie de muestras presentaron coloraciones entre gris claro y gris oscuro.

Adicionalmente se depositaron películas a temperatura ambiente y se les realizaron recocidos *in situ* a temperaturas de $600^\circ C$ y $700^\circ C$ con una duración de 2 horas en ambiente de nitrógeno. El color de la superficie para la película con recocido a $600^\circ C$ fue amarillento metálico y para la de $700^\circ C$ fue transparente en el centro y con ligera coloración hacia las orillas del sustrato.

En la figura 22 se muestra la fotografía de un sustrato típico de silicio (111) utilizado en los depósitos de las películas; en este caso se observa sobre el sustrato el depósito de una película de AlN . También se aprecia que hacia las esquinas del sustrato el espesor de la película es menor que en el centro del mismo.

Para finalizar el trabajo se realizaron depósitos de bicapas de AlN/Be_3N_2 a temperatura ambiente, variando el tiempo de crecimiento para las bicapas. La presión de

nitrógeno utilizada fue de 60 y 25 mTorr para la capa de AlN y Be_3N_2 , respectivamente.



Figura 22. Substrato típico de silicio (111) con depósito de película de AlN .

Tratamientos térmicos

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se realizaron tratamientos térmicos a un par de películas de Be_3N_2 con el objetivo de mejorar las propiedades de dichas películas, particularmente se busca obtener películas cristalinas, ya que cuando estas son depositadas a temperatura ambiente son amorfas. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo de forma *in-situ*, al finalizar el depósito a temperatura ambiente, se evacua la cámara de crecimiento hasta obtener la presión base de nuevo, inmediatamente se realizaron los recocidos a diferentes muestras a una temperatura de $600^{\circ}C$ y $700^{\circ}C$, durante dos horas en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar el recocido se realiza el enfriamiento lentamente hasta la temperatura ambiente. En el estudio de las propiedades morfológicas de películas de Be_3N_2 , también se analiza la influencia de los tratamientos térmicos.

III.2 Caracterización de películas delgadas de AlN depositadas a RT

Se presentan los resultados de las caracterizaciones para las películas de AlN en base a la temperatura de sustrato utilizada, inicialmente las películas depositadas a temperatura ambiente y finalizando con las películas delgadas a temperatura de sustrato de $600^{\circ}C$.

III.2.1 Identificación y cuantificación elemental de los depósitos

En la figura 23 se muestra un espectro XPS típico del análisis general de las películas de nitruro de aluminio depositadas en este trabajo a temperatura ambiente. En este espectro se observa la presencia de los picos correspondientes a las transiciones del aluminio ($2s$ y $2p$), nitrógeno ($1s$) y oxígeno ($1s$). Así también se observa la presencia de los picos Auger del nitrógeno y del oxígeno.

Se tomaron espectros de alta resolución de XPS para los picos representativos de aluminio, nitrógeno y oxígeno; dichos espectros fueron utilizados para obtener la concentración atómica porcentual de las películas depositadas, así como para observar cambios en el ambiente químico de cada depósito, ya que cualquier cambio químico en el ambiente de un elemento se manifiesta como un corrimiento en las energías de enlace. La figura 24 muestra los espectros de alta resolución correspondientes a los depósitos de nitruro de aluminio para las señales de Al_{2p} y N_{1s} , donde se pueden apreciar los corrimientos en energía de cada una de las curvas pertenecientes a los diferentes depósitos. Las curvas de los espectros de alta resolución corresponden a las diferentes presiones de nitrógeno utilizados en esta serie de muestras: 5, 10, 15, 30, 60 y 100 mTorr. A todos los picos de alta resolución mostrados en la figura 24 se les sustrajo el fondo según la

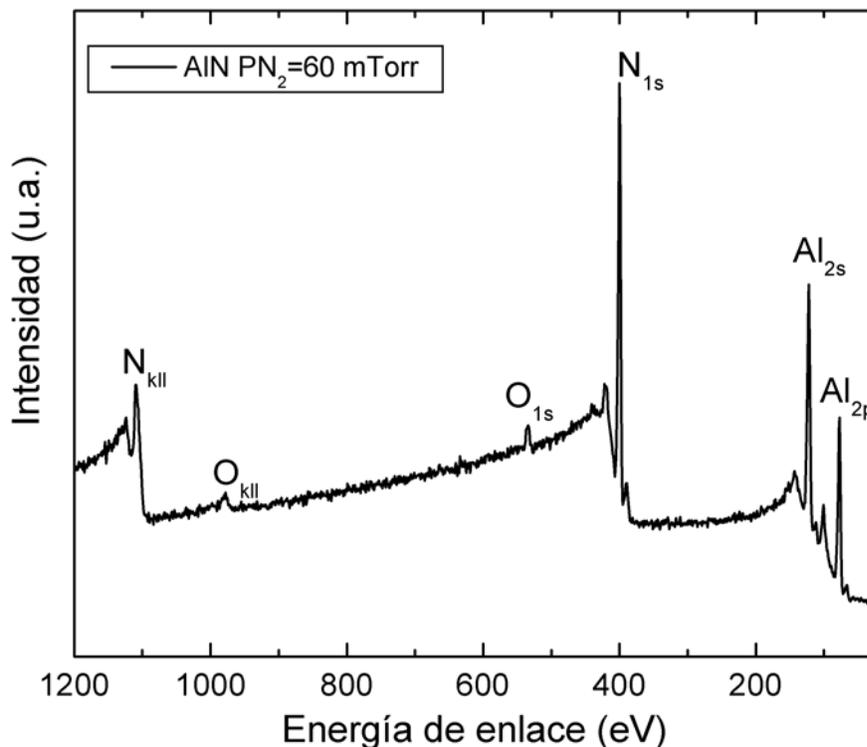


Figura 23. Espectro XPS general para una película de nitruro de aluminio depositada a temperatura ambiente.

metodología de Tougaard.

Los espectros de alta resolución de XPS de los depósitos de nitruro de aluminio, muestran que existe un corrimiento de 1.9 eV de la transición 2p del aluminio hacia una mayor energía de enlace cuando se introduce nitrógeno dentro de la red del aluminio. Inicialmente el pico está conformado por aluminio puro y, al ir variando la presión de nitrógeno dentro del sistema de crecimiento, el pico va sufriendo corrimientos al empezar a tener una contribución mayoritaria de enlaces $Al - N$ y un decremento en los enlaces $Al - Al$. Para ilustrar este comportamiento se normalizaron todos los picos en intensidad y se realizaron deconvoluciones, considerando las contribuciones de enlaces

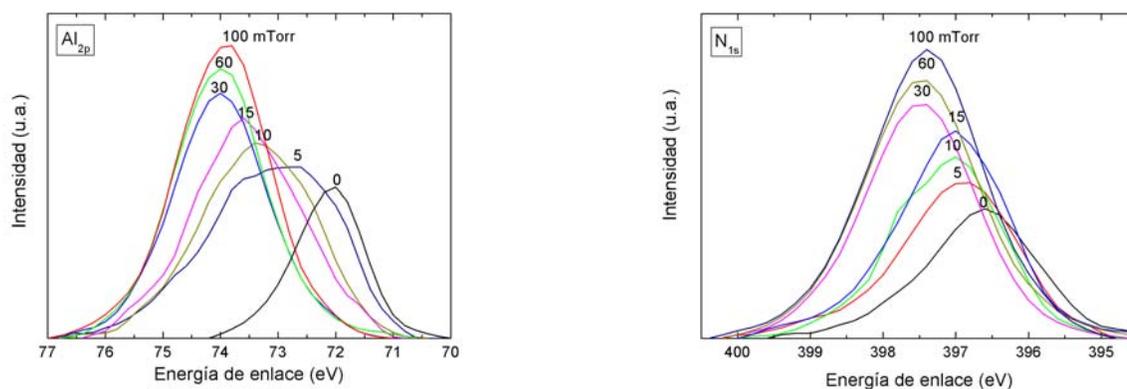


Figura 24. Espectros de alta resolución de XPS para los picos Al_{2p} y N_{1s} de las películas de nitruro de aluminio depositadas a temperatura ambiente.

$Al - Al$, $Al - N$ y $Al - O$, que se presentan en la figura 25 detallando la evolución para el pico de 2p del aluminio. El porcentaje de ajuste en las áreas de curvas con deconvolución fue de 0.99.

En los espectros de alta resolución del pico 1s del nitrógeno de la figura 24 se puede apreciar un corrimiento de 0.8 eV hacia una mayor energía de enlace en el pico, el cual ocurre cuando la presión de nitrógeno cambia de 5 a 30 mTorr, es decir, la posición del pico es afectado al cambiar el ambiente químico cuando se introduce una mayor cantidad de nitrógeno.

La energía de enlace para el pico Al_{2p} cuando se tiene una presión de nitrógeno de 0 mTorr se localizó en la posición de 72.0 eV, que se asocia al estado metálico del aluminio (Laidani *et al.*, 1999). Para presiones de nitrógeno de 60 mTorr, el pico Al_{2p} se presenta ubicado en 73.9 eV (Bertoti, 2002; Laidani *et al.*, 1999). La ubicación del pico N_{1s} para esa misma presión fue de 397.4 eV.

La figura 26 presenta la concentración atómica de Al , N y O obtenidas por medio de XPS como función de la presión de nitrógeno. Se observa que a presiones bajas, la concentración de nitrógeno se va incrementando hasta que alcanza una presión de 30

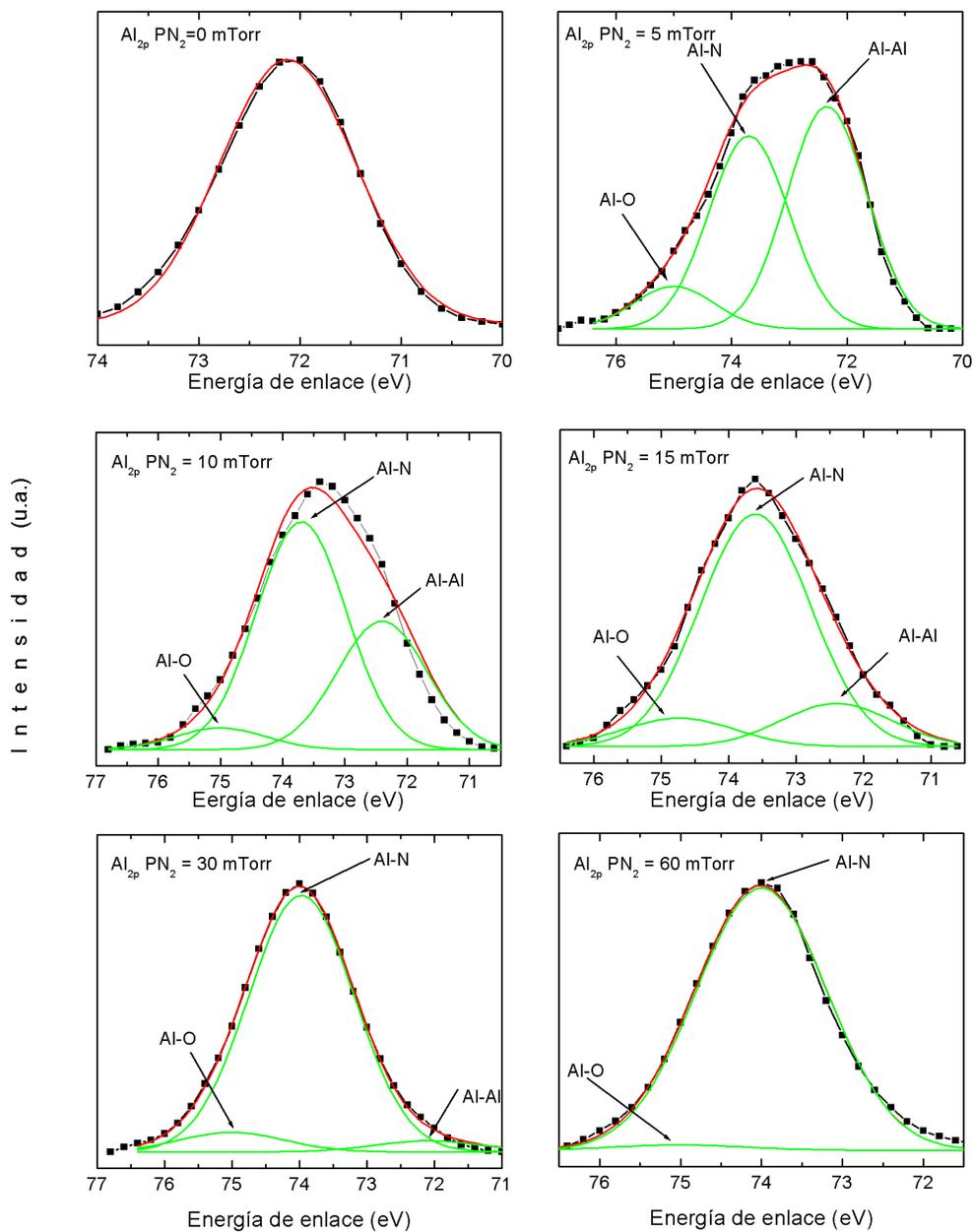


Figura 25. Espectro XPS de alta resolución normalizados del pico 2p del aluminio, con diferente presión de nitrógeno: 0, 5, 10, 15, 30 y 60 mTorr.

mTorr, después de la cual ($P_N = 30$ mTorr) la concentración de nitrógeno permanece en un valor relativamente constante, teniendo que a 60 mTorr, las concentraciones relativas de aluminio, nitrógeno y oxígeno son 52, 46 y 2%, respectivamente.

La incorporación de oxígeno en la película no fue un parámetro a controlar en esta serie de películas. Sin embargo, para efectos de cálculo de la estequiometría, tener una concentración de oxígeno menor a 5% se considera que no afecta la estequiometría de la película, considerándose $N : Al$ como la razón ideal 1:1. La presencia de oxígeno se desprecia en la siguiente discusión y se asume como parte del nitrógeno para el cálculo.

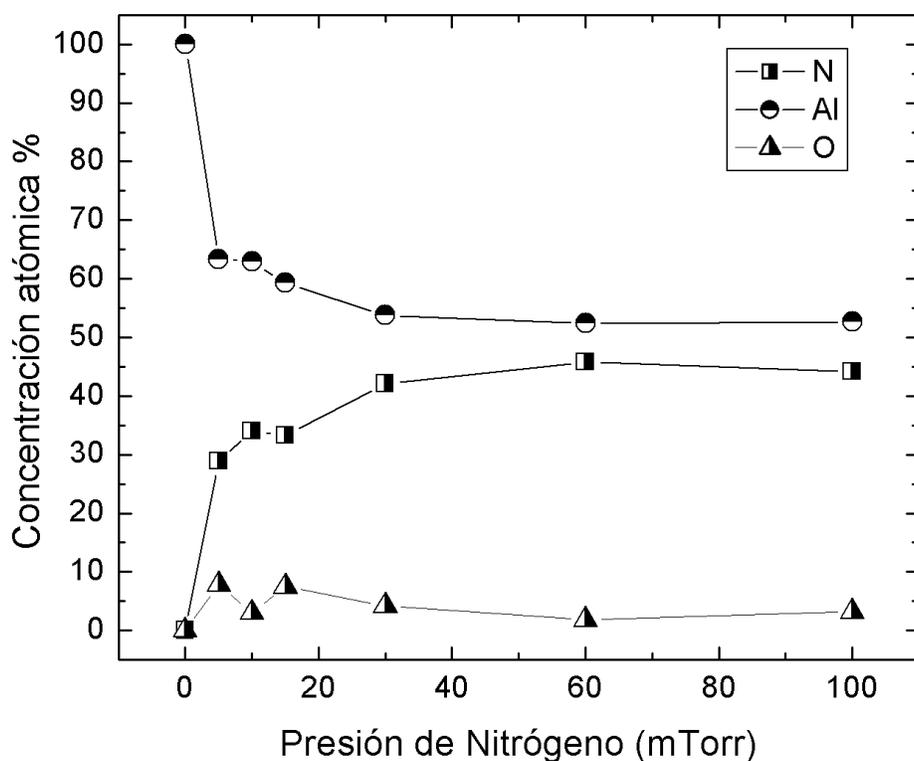


Figura 26. Concentración atómica determinada por XPS en función de la presión de nitrógeno, para películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.

REELS

En este trabajo, las estructuras de pérdida de energía se obtuvieron de experimentos de REELS como función de los parámetros de crecimiento. En la figura 27 se presentan los espectros REELS para películas de nitruro de aluminio depositadas con temperatura de sustrato RT. Se puede observar que el espectro REELS como función de la presión de nitrógeno es claramente diferente cuando la película se deposita a 0 mTorr (película metálica), a cuando se tiene la presencia de nitrógeno dentro de la cámara de crecimiento.

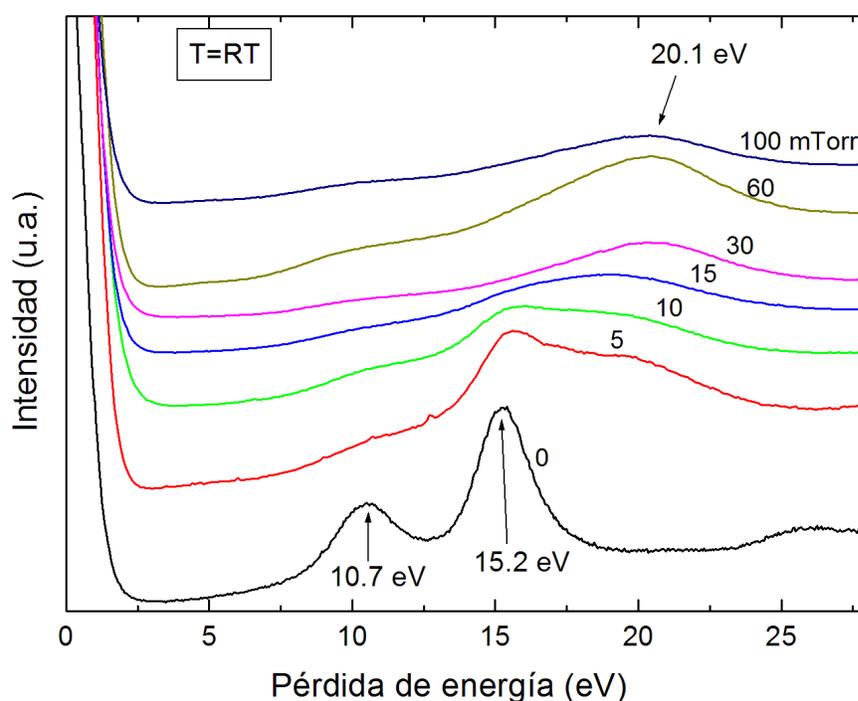


Figura 27. Espectro REELS para las películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.

El pico máximo principal está ubicado inicialmente a 15.2 eV para la película metálica y, conforme incrementamos la presencia de nitrógeno, el pico empieza a tener un recorrido gradual a mayores energías, alcanzando un pico máximo a una energía de

20.4 eV para una presión de nitrógeno de 30 mTorr, cuando se tiene una presión de 60 mTorr el pico se encuentra a 20.2 eV y finalmente para 100 mTorr el pico se encuentra ubicado a 20.1 eV. Así mismo, este pico presenta un decremento en su intensidad. Un resultado teórico de la posición del plasmón de volumen para el nitruro de aluminio lo ubica a 19.8 eV (Gravilenko y Wu, 2000), muy cercano al valor experimental de 20.1 eV obtenido para la película depositada a una presión de nitrógeno de 100 mTorr. También en el espectro a 0 mTorr se observa la presencia de un pequeño hombro a un lado del pico principal en alrededor de 10.7 eV y, conforme se incrementa la presencia de nitrógeno en la cámara de crecimiento, el pico disminuye en intensidad. Este hombro, ubicado a 10.7 eV, podría asociarse al plasmón de superficie, indicando que la separación entre el plasmón de volumen y el plasmón de superficie aumentó, ya que no sigue la relación $(E_B/E_S) = \sqrt{2}$, lo que nos indica que la superficie de las películas están adquiriendo una naturaleza dieléctrica.

En los espectros de pérdida de energía, el pico de mayor intensidad en función de la pérdida de energía corresponde a la energía del plasmón de volumen y está directamente relacionado a la densidad electrónica y a la densidad de masa del material. La evaluación de las ecuaciones 6 y 7 para la serie de películas de *AlN* depositadas a temperatura ambiente en función de la presión de nitrógeno se muestra en la figura 28. La densidad electrónica corresponde a los círculos y la densidad de masa a los cuadrados. Las barras de error fueron calculadas asumiendo una tolerancia de ± 0.2 eV en la posición del plasmón y se toma este error para el cálculo de las densidades. La densidad de masa para el nitruro de aluminio a presiones de 30, 60 y 100 mTorr es de aproximadamente 3.41 g/cm^{-3} que resulta importante ya que está muy cercano al valor teórico de la densidad de masa del nitruro de aluminio, que es de 3.25 g/cm^{-3} . Otro resultado que se puede apreciar en la figura 28 es que se presenta una densidad máxima de

electrones de $3.0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ para la película de nitruro de aluminio preparada a presión de nitrógeno de 30 mTorr, disminuyendo ligeramente para las siguientes presiones de 60 y 100 mTorr.

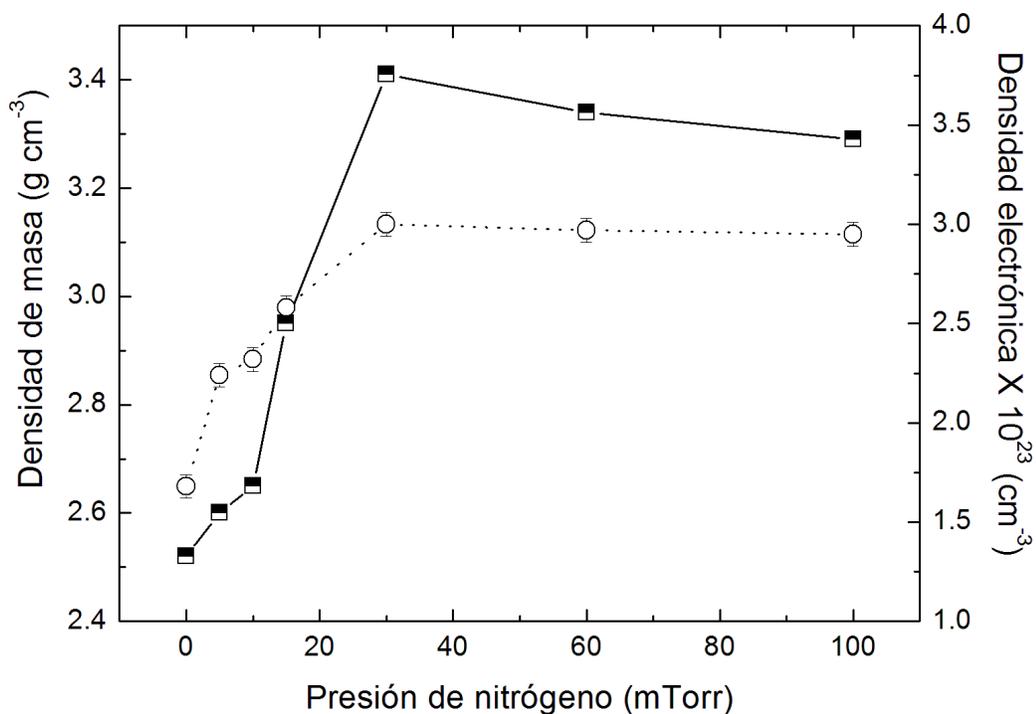


Figura 28. Densidad electrónica (círculos) y densidad de masa (cuadrados) determinadas usando el modelo del electrón libre para el plasmón de volumen de películas de AlN depositadas a temperatura ambiente.

De los resultados obtenidos por REELS podemos concluir los siguientes puntos:

a) Los cambios en la estructura de pérdida de energía ocurren de forma gradual y dependen de la presión de nitrógeno durante el depósito de las películas de AlN . Estos cambios no ocurren de forma abrupta, más bien ocurren cuando el nitrógeno entra gradualmente en la matriz del Al , cambiando las propiedades de la película. b) El pico de máxima intensidad, medido a 15.2 eV para una presión de nitrógeno de 0 mTorr, se mueve gradualmente a una mayor energía de 20.4 eV para una presión de 30 mTorr,

posteriormente disminuye a 20.1 eV cuando se tiene una presión de nitrógeno de 100 mTorr. Este resultado indica que la densidad electrónica del material está cambiando mientras el nitrógeno está siendo incluido en la película.

Un punto importante que se debe resaltar es que, usando dos técnicas completamente diferentes XPS y REELS, la primera basada en fotones y la segunda utilizando electrones, podemos observar la formación del nitruro de aluminio.

III.2.2 Estructura cristalina, XRD

Para la caracterización estructural de las películas de nitruro de aluminio se realizaron barridos de las muestras en 2θ de 20° a 80° y para la identificación de los patrones de difracción de rayos X se utilizó la base de datos del *Joint Committee for Powder Diffraction Sources* (JCPDS) de la *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD).

La figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X para la serie de películas de AlN depositadas a temperatura ambiente en función de la presión de nitrógeno. Se observan picos en las posiciones de 28.4° y 58.8° que corresponden a los planos (111) y (222) del silicio. Estos planos se observan en todas las películas depositadas en este trabajo debido a que la penetración de los rayos X ocurre hasta el sustrato, lo que arroja información del silicio. Así también se aprecian picos en las posiciones de 38.51° , 44.76° , 55.11° y 78.23° correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) del aluminio metálico. No se presentaron picos relacionados con el nitruro de aluminio, por lo que suponemos que el AlN presente en la película se encuentra en fase amorfa. Este comportamiento de ausencia de cristalinidad del nitruro de aluminio se observa para el resto de las películas de la serie depositada a temperatura ambiente.

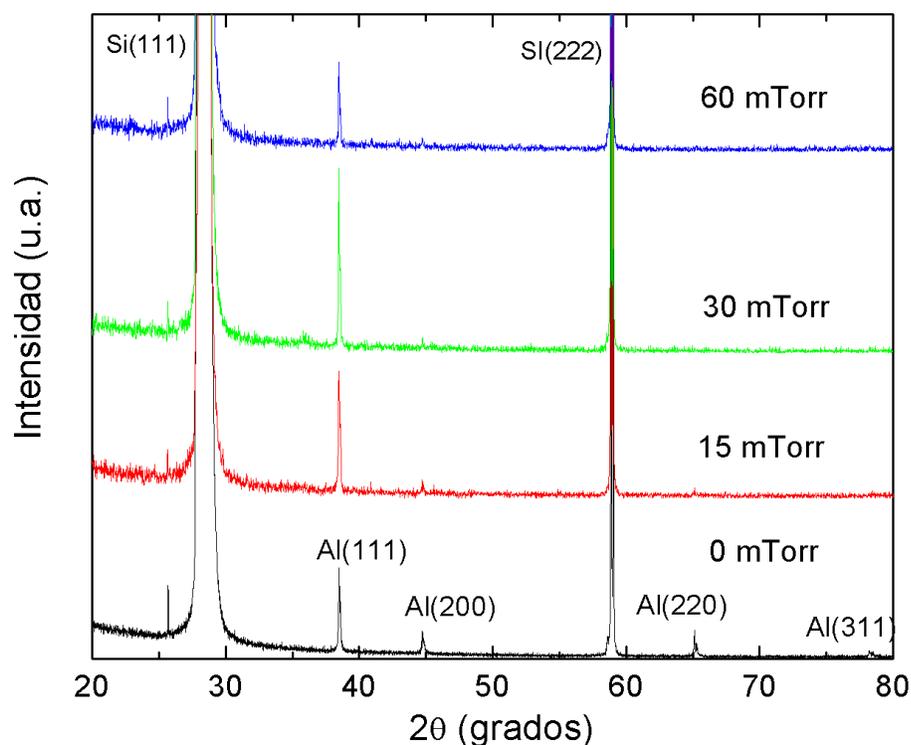


Figura 29. Difractogramas de rayos X para películas delgadas de AlN depositadas a temperatura ambiente.

III.2.3 Propiedades ópticas, reflectancia

Todos los espectros que se presentan más adelante fueron tomados del área central de la película, que coincide con el área central de la pluma del láser (también conocido como *spot*). La figura 30 presenta los espectros de reflectancia para películas de nitruro de aluminio depositadas a temperatura ambiente. Cabe mencionar que los espectros de reflectancia de las películas de nitruro de aluminio del presente trabajo son relativas al espectro de la fuente de luz utilizada.

Para efectos de comparación se presentan los espectros de reflectancia de una película metálica de aluminio y de un sustrato de silicio junto a los espectros de las películas

depositadas por ablación láser. En dicha figura se comparan los espectros de *Al* y *Si* con tres películas delgadas de *AlN* depositadas a presiones de nitrógeno de 10, 30 y 100 mTorr. El espectro del silicio es particularmente reducido en la región del visible debido a la ausencia del componente metálico. La segunda referencia es un depósito de aluminio puro, presentando su espectro una respuesta significativa en el rango del visible. A esta frecuencia, los espejos reflejan mucha de la luz debido a la alta actividad diamagnética del movimiento de los electrones en el plasma. El nitruro de aluminio es un material aislante por su amplia brecha de energía prohibida de 6.2 eV debido a la participación del nitrógeno como componente del material. Esto permite asumir que la transición diamagnética dentro de la banda de conducción es mínima y que la densidad del plasma es baja. Debido a esto esperaríamos que las películas no presentaran respuesta a la luz en la región del visible y por ende ausencia de comportamientos plasmónicos. Sin embargo todas las películas presentaron comportamiento similar al aluminio metálico, tal como sucede para la muestra depositada a 10 mTorr de nitrógeno, que presenta ligera atenuación pero conservando la forma similar a la del metal. Las muestras con presión de nitrógeno de 30 mTorr y 100 mTorr exhibieron un espectro similar en forma al metal, pero con una reflexión en la región del visible menor al 50%, siendo claro que el responsable del diferente comportamiento óptico de las películas delgadas es la cantidad de nitrógeno presente en la muestra. Este comportamiento metálico era de esperarse ya que los difractogramas mostrados en la figura 29 solamente presentaron picos asociados al metal.

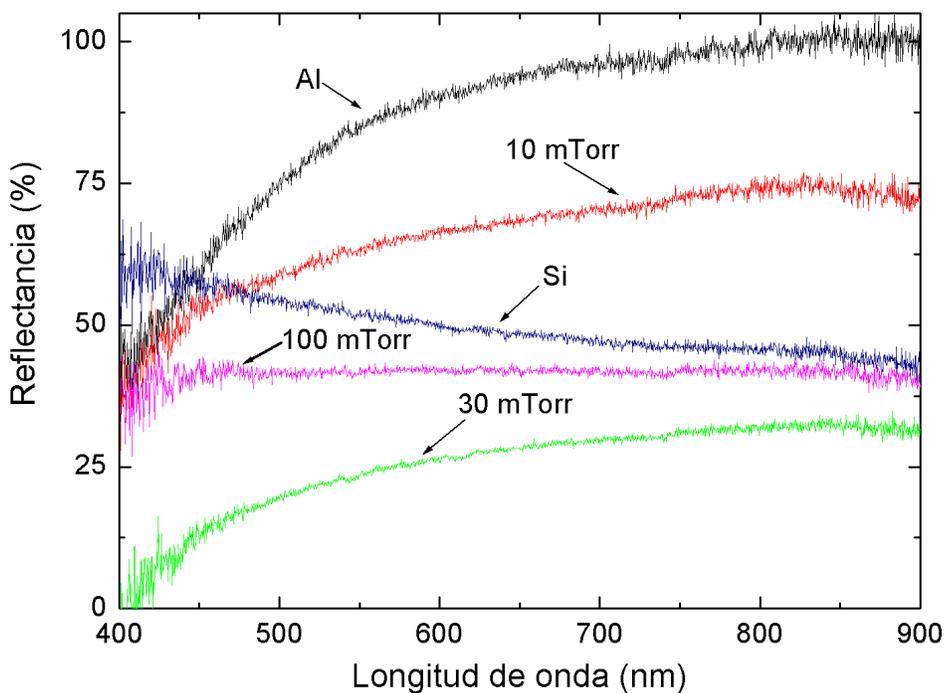


Figura 30. Espectros de reflectancia para películas de *AlN* depositadas a temperatura ambiente.

III.2.4 Propiedades morfológicas SEM y AFM

En la figura 31 se expone una serie de imágenes tomadas por SEM de las películas de nitruro de aluminio depositadas a temperatura ambiente y con presiones de nitrógeno de 5 a 100 mTorr; de manera general se observa que todas las muestras presentan una superficie homogénea y lisa, la presencia de gotas es mínima y no se observan grietas o imperfecciones mayores a la escala que el SEM nos permite observar, por lo que podemos mencionar que la presión de nitrógeno no afecta la morfología de las películas de nitruro de aluminio. La región de estudio fue de $20 \mu m^2$ con una escala de $6 \mu m$.

Para la misma serie de películas, se tomaron imágenes de AFM para estudiar la rugosidad en función de la presión de nitrógeno, sin embargo no fue posible capturar

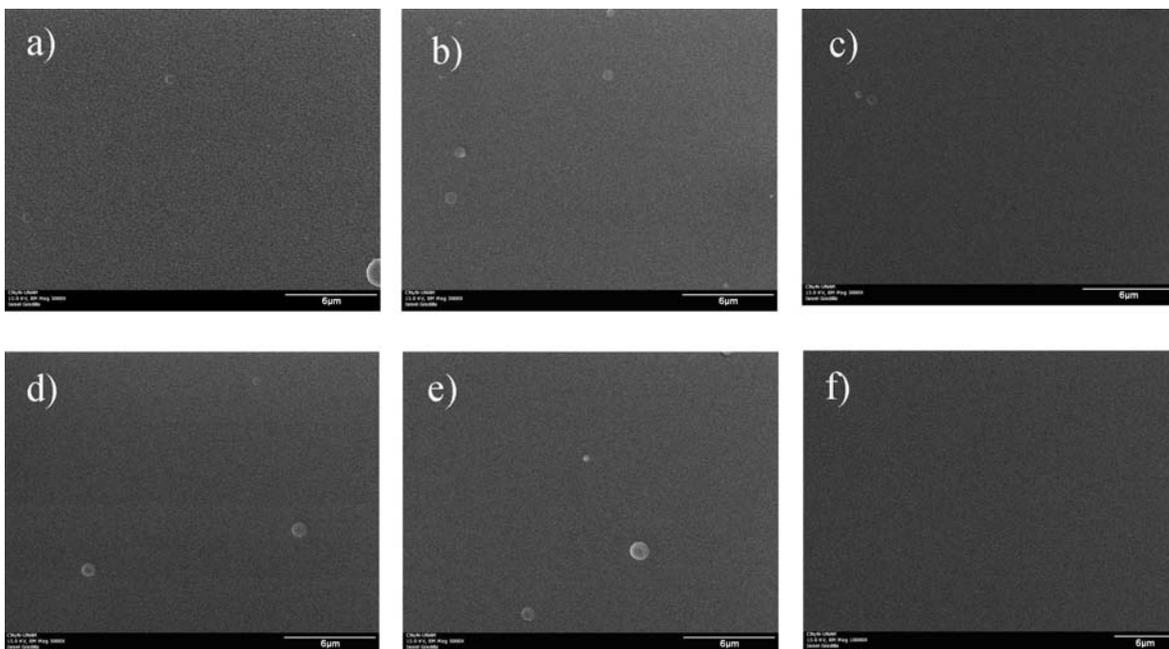


Figura 31. Imágenes SEM de películas delgadas de AlN a temperatura ambiente variando la presión de N_2 : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.

imágenes de calidad para todas las muestras. La figura 32 presenta una imagen AFM en vista tridimensional de las muestras de AlN depositadas a temperatura ambiente y variando la presión de N_2 de 5 a 100 mTorr; se obtuvieron imágenes de calidad para las películas con presiones de 5, 60 y 100 mTorr y su rugosidad fue de: 12.16 nm, 6.97 nm y 0.66 nm, respectivamente. Se puede observar que al aumentar la presión de nitrógeno la rugosidad va disminuyendo casi de forma lineal. A pesar de que para el resto de las películas de la serie no fue posible obtener el valor de rugosidad utilizando el software del equipo de AFM, se puede intuir por el comportamiento en las otras muestras que el valor de la rugosidad para estas últimas películas debe tener valores intermedios. Además de la rugosidad en las imágenes es posible observar que el tamaño de grano va disminuyendo al aumentar la presión, siendo menor para la presión de 60 y 100 mTorr. Las imágenes de las películas con defectos se colocaron en el texto para referencia. La mala calidad de la imagen de estas últimas películas posiblemente se haya

debido a un pobre enganche de la punta del AFM con nuestra película, principalmente porque la película no presentó buena adherencia al sustrato o la superficie de análisis contiene zonas blandas debido al "splashing" de ablación láser; otra posibilidad es que la superficie de la película haya capturado polvo del ambiente y la limpieza con aire comprimido realizado a las películas antes del análisis no fue suficiente para removerlo.

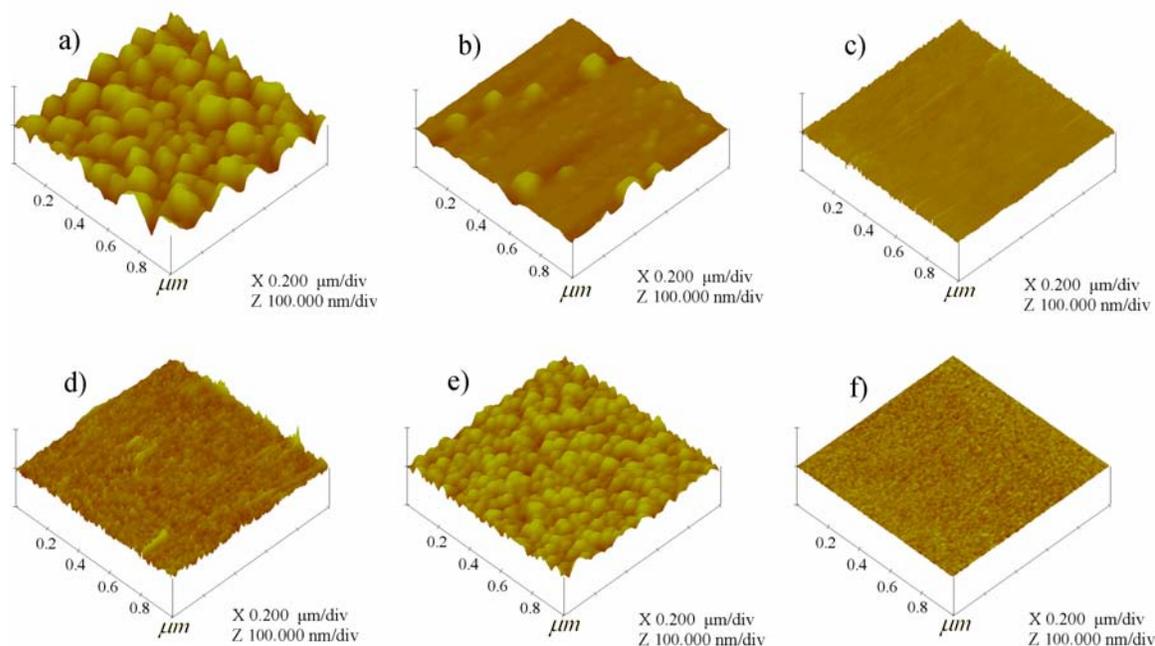


Figura 32. Imagen AFM en vista tridimensional de las muestras de AlN depositadas a temperatura ambiente y variando la presión de N_2 : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.

III.3 Caracterización de películas delgadas de AlN depositadas a $600^\circ C$

Como se observó en los difractogramas de rayos X y en los espectros de reflectancia correspondientes a las películas de AlN depositadas a temperatura ambiente, todas ellas presentan un comportamiento metálico, lo que indica que a temperatura ambiente

no es posible obtener películas que presenten un comportamiento dieléctrico.

Se realizaron algunas pruebas preliminares de crecimiento de AlN con temperatura de substrato y, tomando en cuenta los trabajos de la literatura, se eligió una temperatura de 600°C para llevar a cabo crecimientos de películas de AlN , que se describen a continuación.

III.3.1 Caracterización fisicoquímica

XPS

Para las películas de AlN depositadas a una temperatura de substrato de 600°C , se realizó la caracterización por XPS, los espectros del análisis general resultaron similares a los obtenidos para las películas depositadas con el substrato a temperatura ambiente (figura 22), observándose la presencia de las transiciones del aluminio (2s y 2p), nitrógeno (1s) y oxígeno (1s). Se obtuvieron espectros de alta resolución para la transición 2p del aluminio, para la película depositada a una presión de nitrógeno de 60 mTorr, el pico se ubicó en la posición 73.8 eV, la cual se asocia al nitruro de aluminio (Bertoti, 2002) y (Laidani *et al.*, 1999). Esto nos indica que la temperatura del substrato no tiene efecto sobre el ambiente químico de las películas.

REELS

En la figura 33 se observan los espectros REELS de las películas depositadas a temperatura de substrato de 600°C . El pico de máxima intensidad para películas con presión de nitrógeno de 30, 60 y 100 mTorr, está ubicado a 20.6 eV. Existe un corrimiento de 0.2 eV con respecto al plasmón de volumen de las películas depositadas a temperatura ambiente (figura 26), sin embargo nuestro paso de muestreo en la toma de los espectros

de REELS fue de 0.1 eV, por lo que consideramos que el corrimiento observado en el plasmón de volumen de las películas depositadas a 600°C es debido a error instrumental y no al entorno químico de las películas.

Sin embargo hay una diferencia en esta serie de muestras con respecto a las películas depositadas a temperatura ambiente, ya que, como se observa en la figura 33, hay dos hombros adicionales al plasmón de volumen, uno a 10.6 eV y el otro a 15.3 eV, aproximadamente. Podría pensarse que el pico a 10.6 eV correspondería al plasmón de superficie de la película de nitruro de aluminio y que el segundo a 15.3 eV responde al plasmón de volumen del aluminio, significando que la superficie de la película presenta dos fases, una parte metálica y otra parte asignada al material dieléctrico, sin embargo por esta técnica no es posible determinar los porcentajes de cada fase presente en la película.

III.3.2 Estructura cristalina, XRD

La figura 34 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de nitruro de aluminio depositadas a 600°C en función de la presión de nitrógeno. Se presentan los patrones de difracción de rayos X de películas con presión de nitrógeno de 0, 10, 30 y 100 mTorr. Los picos ubicados a 28.4° y 58.8° corresponden a los planos (111) y (222) del substrato de silicio. También se pueden observar picos en las posiciones de 38.50°, 44.74°, 55.10° y 78.22° asociados al aluminio metálico. Estos picos son similares a los que se distinguen para las películas de *AlN* depositadas a temperatura ambiente (figura 29). Sin embargo, a partir de la presión de 10 mTorr, se observa un pico de menor intensidad en la posición de 35.9° que se puede asociar al plano (002) de la fase de nitruro de aluminio hexagonal. Este pico va incrementando su intensidad al aumen-

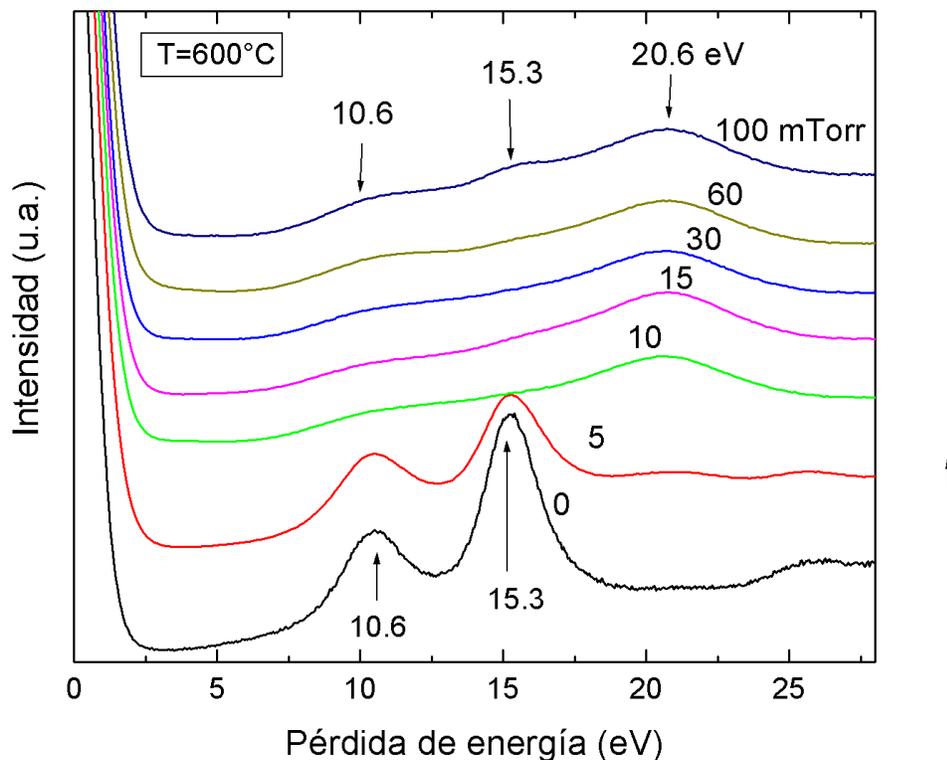


Figura 33. Espectro REELS para las películas de nitruro de aluminio depositadas a 600°C.

tar la presión de nitrógeno; dicho comportamiento se observa en el difractograma de 30 y 100 mTorr. Los parámetros de red para la fase hexagonal del nitruro de aluminio son de: $a=3.11$ y $c=4.991$.

Utilizando los difractogramas de la figura 34 y tomando la intensidad del pico asociado al plano (002) se realizó una estimación del tamaño de grano a través del ancho medio del pico mediante la fórmula de Scherrer y, de acuerdo a este cálculo, se encontró que el tamaño de grano para presiones de nitrógeno de 10, 30 y 100 mTorr es de 16.1, 32.5 y 31.1 nm, respectivamente. Para materiales en forma de película delgada es importante conocer el tamaño de grano porque las propiedades ópticas se ven afectadas

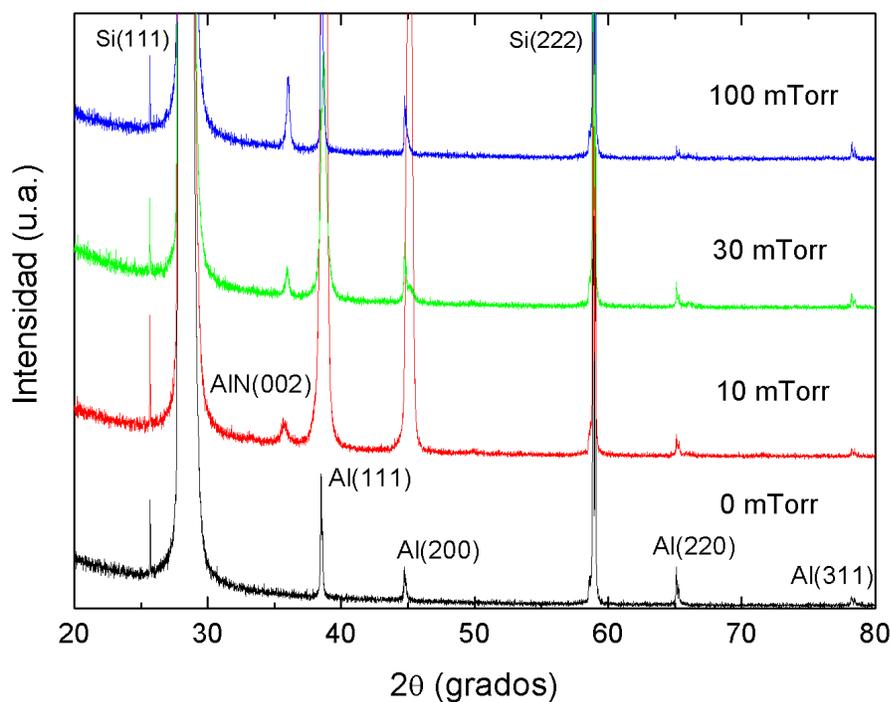


Figura 34. Difractogramas de rayos X para películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas con temperatura de sustrato de 600°C.

de manera considerable por la estructura cristalina, la morfología de la superficie y el tamaño de grano (Lappalainen *et al.*, 2005).

Buscando eliminar la presencia del aluminio metálico en las películas de *AlN*, modificamos el parámetro de la fluencia del láser. Experimentalmente se hace ajustando el lente de enfoque, en nuestro experimento se disminuyó el área de incidencia sobre el blanco de aluminio. En la literatura (Baek *et al.*, 2007) realizaron el depósito de películas de *AlN* variando la fluencia del láser, encontrando la fase hexagonal a una fluencia alta.

La figura 35 exhibe los difractogramas para las películas de *AlN* depositadas a una presión de nitrógeno de 60 mTorr y temperatura de sustrato de RT y 600°C con

fluencia de 4 J/cm^2 .

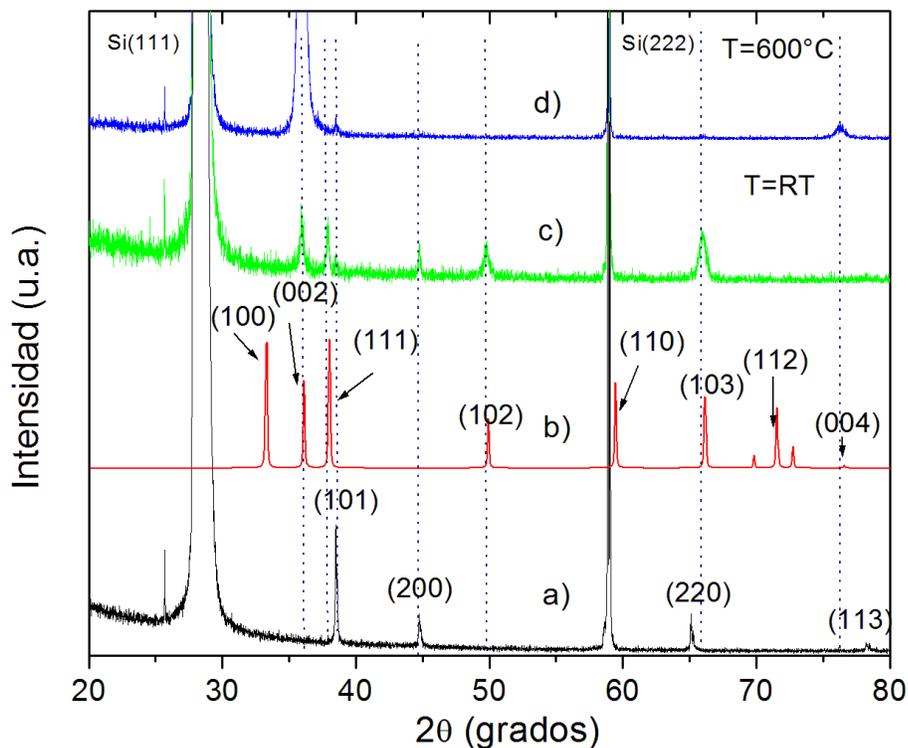


Figura 35. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de AlN con estructura hexagonal.

Para efectos de referencia se colocaron en la figura 35 el difractograma de: a) la película de aluminio puro, b) el difractograma simulado de AlN , c) la película de AlN depositado a RT y d) la película de AlN depositada a 600°C . La película depositada a temperatura ambiente, c), muestra los picos en posiciones 2θ de 35.9° , 37.8° , 49.7° y 65.9° que corresponden respectivamente a los planos (002), (111), (102) y (103) de la fase de AlN hexagonal, así también se observan dos picos en 38.4° y 44.7° , relacionados con los planos (101) y (200) del aluminio puro. La película depositada a temperatura de 600°C , d), muestra picos en 35.9° , 37.1° , y 76.2° que se asocian a los planos (002), (111) y (004), respectivamente del AlN en fase hexagonal. Adicionalmente, se aprecia

un pico en 38.5° con intensidad mínima que corresponde al plano (111) del aluminio.

A manera de resumen de las figuras 29, 34 y 35, y, como punto de comparación, se hará referencia al difractograma que corresponde en todos los casos a la película depositada con presión de nitrógeno de 60 mTorr, ya que, como se observó por XPS, presenta estequiometría AlN , y, por SEM y AFM se observa que las muestras no presentan defectos, así como rugosidades muy bajas. Para la primera película, la característica dominante es la presencia del pico de aluminio, apareciendo los 4 picos de la fase metálica. Nuestros análisis de XPS reportaron la presencia de enlaces $Al-N$, pero en el patrón de difracción no hay correspondencia de algún pico asociado al AlN , indicándonos que el AlN se encuentra en estado amorfo.

Para la muestra de la figura 34 es clara la presencia de la fase hexagonal del AlN , sin embargo se tiene presencia de picos de aluminio metálico. Al ser las intensidades relativas y tener ambos materiales (Al , AlN) factores de dispersión diferentes, es necesario utilizar otros procedimientos para cuantificar el porcentaje de fase de cada material presente en la película, dichos procedimientos no se encuentran entre los objetivos de este trabajo.

A diferencia de las películas mostradas en la figura 29 y 34, en la figura 35 los picos pertenecientes a la fase de AlN , tienen mayor intensidad con respecto a la presencia de la fase del aluminio puro. En el caso de la figura 35 sólo se tiene presencia de 2 de los picos del aluminio metálico, muy diferente a los difractogramas de la figura 29 y 34 donde se tenían los 4 picos del aluminio metálico. El difractograma de la parte superior de la figura 34, que corresponde a la película crecida con el sustrato a una temperatura de 600°C , tiene presencia de la fase hexagonal cualitativamente muy superior a la fase de aluminio metálico, ya que la intensidad el pico del plano (101) del aluminio metálico es apenas perceptible.

A modo de resumen podemos inferir que la temperatura de substrato y la fluencia del láser son los parámetros a controlar para obtener películas de AlN más homogéneas en su calidad cristalina.

III.3.3 Propiedades ópticas, reflectancia

La figura 36 presenta los espectros de reflectancia para películas de AlN depositadas a temperatura de substrato de 600°C . Como se mencionó en el párrafo anterior, el nitruro de aluminio, por tener un ancho de banda prohibida amplio, no ofrece respuesta en la región del visible. Sin embargo, los experimentos mostraron que la película depositada con 30 mTorr de nitrógeno presenta un pico similar al generado por el comportamiento colectivo de los electrones sobre la superficie de un metal (comportamiento plasmónico). Este comportamiento no se observa en el espectro de 10 mTorr. El espectro de 100 mTorr tiene una significativa disminución en su respuesta, presentando un pico invertido, el cual indica que se incrementa la absorción en vez de la reflexión. Mahmood *et al.* (2003) y Rakov *et al.* (2004) reportan, por otras técnicas de crecimiento, cambios en la forma y corrimiento de los picos de reflexión en películas de AlN , donde los cambios de los espectros pueden estar asociados a un comportamiento metálico o dieléctrico.

La figura 37 presenta los espectros de reflectancia para películas de AlN depositadas con fluencia de 4 J/cm^2 con el substrato a temperatura de 600°C . Se puede observar que, cualitativamente, los espectros son similares ya que presentan un comportamiento oscilatorio y con periodos que gradualmente se incrementan. Sin embargo, cuantitativamente son diferentes ya que son diferentes en amplitud y periodicidad. Se conoce que un comportamiento oscilatorio en los espectros de reflexión en el rango de longitud del espectro donde son transparentes son típicos para películas delgadas dieléctricas

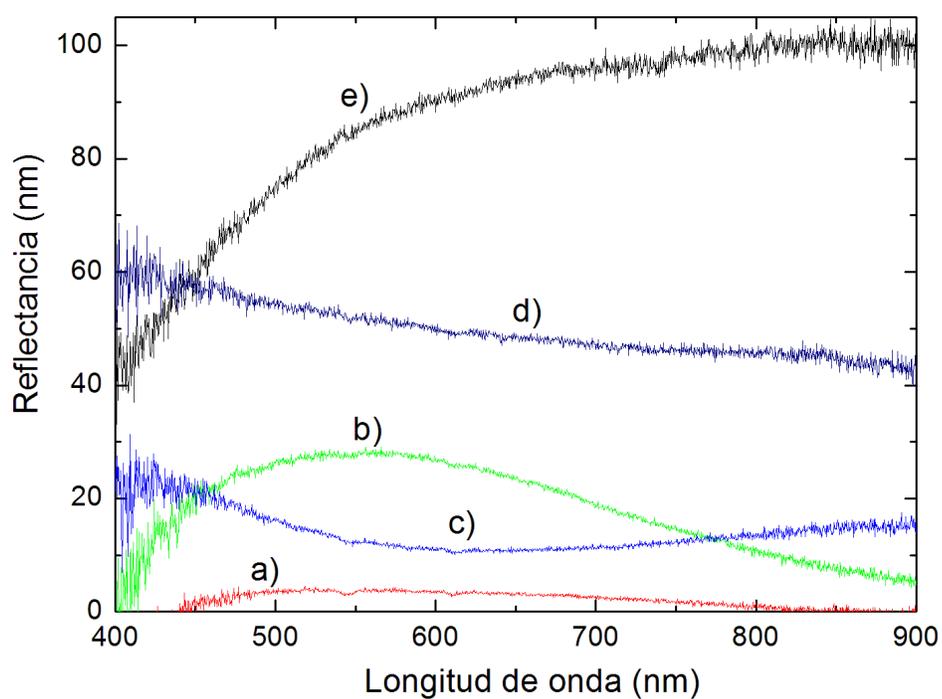


Figura 36. Espectros de reflectancia para películas de AlN depositadas a temperatura de $600^{\circ}C$ para las presiones de N_2 de: a) 10 mTorr, b) 30 mTorr, c) 100 mTorr. También se muestra el espectro para el Si d) y para el Al e).

(Rakov *et al.*, 2004). Las características periódicas corresponden a interferencias que producen las reflexiones internas entre la superficie y la interfase película-substrato.

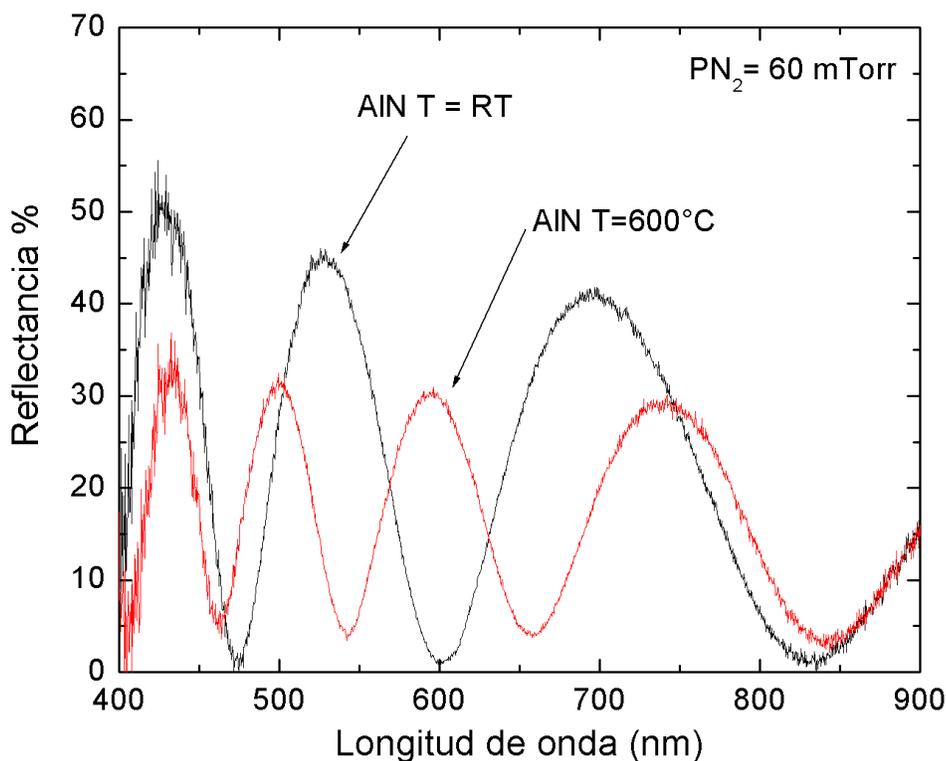


Figura 37. Espectros de reflectancia para películas de *AlN* con estructura hexagonal.

Utilizando el software comercial TFCalc3.5 se realizaron simulaciones de los espectros de reflectancia de las películas de *AlN* que presentaron comportamiento dieléctrico, para ello se utilizaron los datos de la tabla I, colocando los valores de índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de la capa de *AlN*. La simulación se practicó en la región de 400-900 nm.

La figura 38 muestra el espectro simulado y el espectro experimental de la película de *AlN* depositada a temperatura ambiente. El valor de espesor encontrado durante la simulación fue de 300 nm.

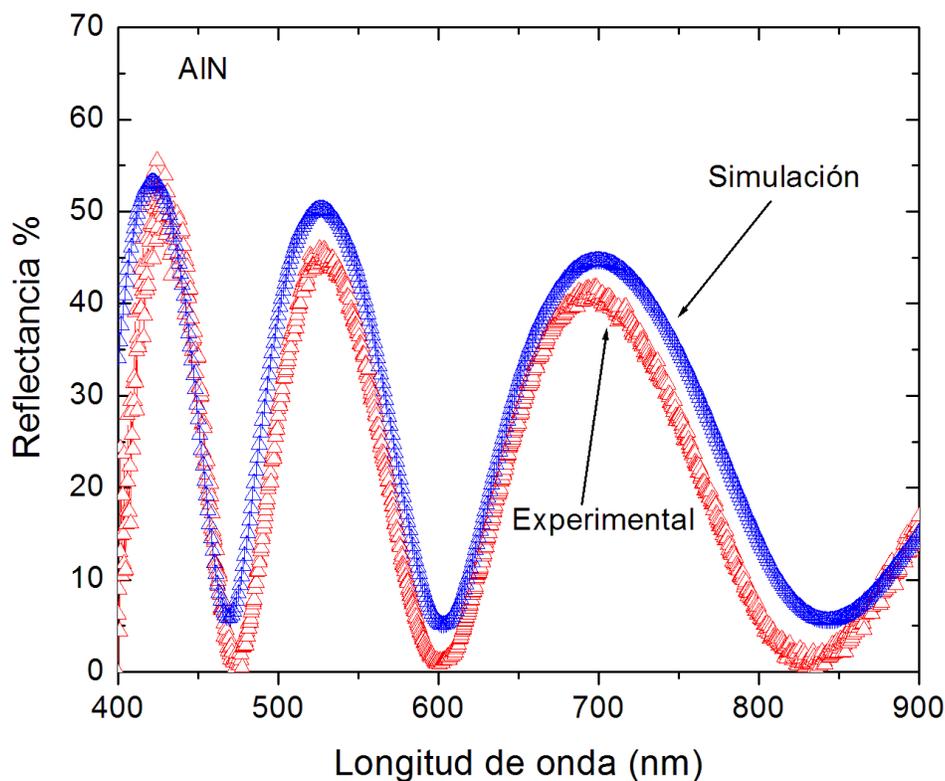


Figura 38. Espectros de reflectancia simulado y experimental para película de *AlN* depositada a RT.

III.3.4 Propiedades morfológicas SEM y AFM

La figura 39 presenta la secuencia de imágenes SEM para películas delgadas de *AlN* variando la presión de nitrógeno de 5 a 100 mTorr y manteniendo la temperatura del sustrato a 600 °C. Se puede observar que la rugosidad de la superficie de las películas de nitruro de aluminio disminuye conforme aumenta la presión de nitrógeno durante el proceso de ablación. La calidad de la superficie puede deberse a la expansión del plasma con mayor uniformidad (Shukla y Khare, 2008), ya que inicialmente la cantidad de aluminio es mayoritaria con respecto a la cantidad de nitrógeno presente en la cámara.

El análisis por XPS mostró que a partir de presiones de nitrógeno de 30 mTorr se

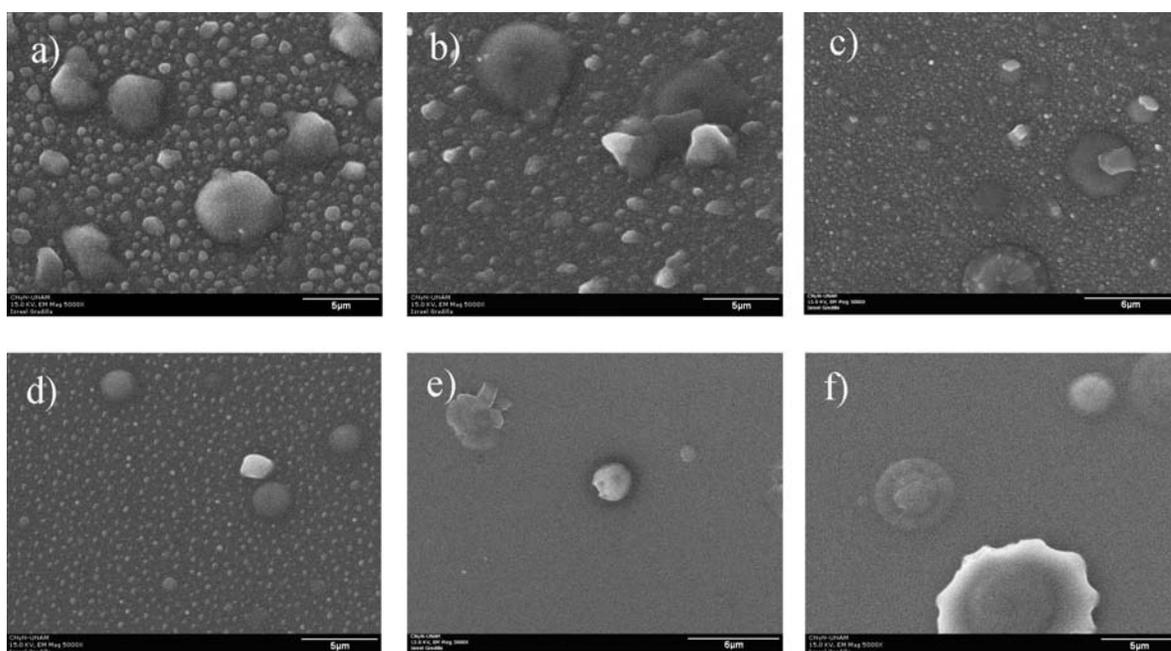


Figura 39. Secuencia de imágenes SEM de películas delgadas de AlN variando la presión de N_2 de 5 a 100 mTorr y manteniendo la temperatura de sustrato a $600^\circ C$: a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr.

obtiene la estequiometría AlN . Es así que a 30, 60 y 100 mTorr tenemos películas en fase completa de AlN . Esto se complementa con las imágenes AFM ya que a 60 y 100 mTorr se obtiene la mejor calidad de superficie en la película. En el trabajo de Shukla y Khare (2008) se realizaron depósitos de películas de AlN a presiones de 100, 10 Torr y 1×10^{-2} Torr, encontrando que la mejor calidad superficial fue para la película depositada a una presión de 5×10^{-2} Torr, mientras que el resto de las películas presentaron rugosidades mucho mayores. Esto tiene sentido debido a que al tener altas presiones se incrementa el número de colisiones en fase gaseosa permitiendo una variación en la dirección de crecimiento de las películas de AlN .

La morfología es una propiedad muy importante para películas delgadas que pretenden ser utilizadas en aplicaciones ópticas, ya que la rugosidad es un factor que impide obtener una mayor eficiencia en los dispositivos de reflexión. La rugosidad esperada para películas de AlN depositadas por la técnica de ablación láser está alrededor de 3 nm (Baek *et al.*, 2007). Este mismo autor reporta que no existe una relación estrecha entre la rugosidad y la temperatura de crecimiento o la fluencia del láser. Otros autores reportan rugosidades para películas de AlN entre 20 y 30 nm (Shih *et al.*, 2008).

La figura 40 contiene las imágenes de AFM para la serie de películas delgadas con temperatura de sustrato de 600°C , donde: a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr, d) 30 mTorr, e) 60 mTorr y f) 100 mTorr. De forma clara se observa en las imágenes que la rugosidad es muy grande para las películas con presiones de nitrógeno hasta 30 mTorr, y para las dos últimas cambia de forma abrupta, teniendo un aspecto casi sin rugosidad. Usando el software del equipo de medición, calculamos los valores de rugosidad para las películas de AlN , los cuales se muestran en la tabla III.

A diferencia de las películas depositadas a temperatura ambiente, donde el valor de la rugosidad cambia siguiendo un comportamiento lineal con la presión de nitrógeno,

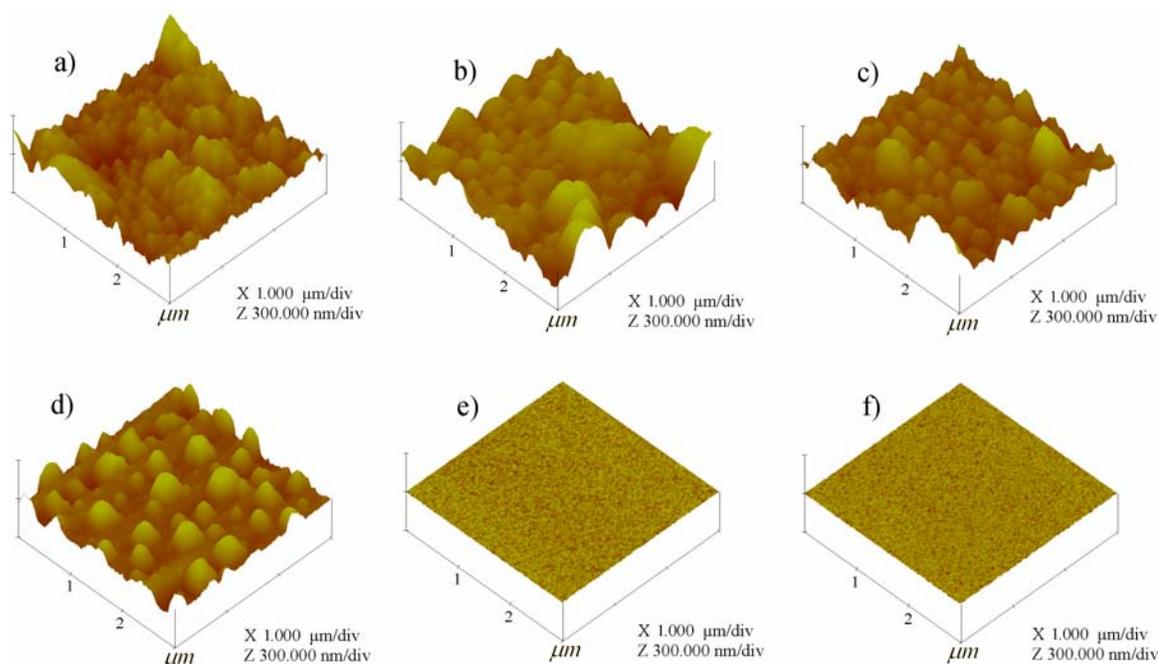


Figura 40. Imágenes AFM de películas delgadas de AlN con temperatura de sustrato de $600^{\circ}C$.

en esta serie no ocurre dicho comportamiento lineal debido a que, a presiones de 30 mTorr, el valor de la rugosidad es de 43.4 nm, pero para los siguientes valores de presión, que son 60 mTorr y 100 mTorr, la rugosidad disminuye de manera abrupta, teniendo valores de 1.9 nm y de 2.4 nm, respectivamente. Es claro que el cambio en la presión de nitrógeno hace variar el valor de la rugosidad; una razón de este cambio puede ser que al aumentar la presión de nitrógeno en la cámara de crecimiento se tiene menor presencia de aluminio metálico y mayor cantidad de nitruro de aluminio, permitiendo obtener una película más homogénea. Para las películas con presión de 60 mTorr y 100 mTorr se obtuvo el valor del tamaño de grano, siendo de 35.20 nm y 33.34 nm, respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los calculados por el método de Scherrer, en donde se utilizaron los difractogramas de la figura 34, obteniéndose en ese cálculo un tamaño de grano de 31.1 nm para la película depositada a una presión de 100 mTorr.

Tabla III. Valores de rugosidad RMS para películas delgadas de *AlN*.

Presión de Nitrógeno (mTorr)	Rugosidad RMS (nm)
5	49.1 ± 2.0
10	52.5 ± 8.1
15	47.2 ± 7.3
30	43.4 ± 4.1
60	2.0 ± 0.4
100	2.4 ± 0.5

Tanto las imágenes de SEM como las de AFM confirman que, para esta serie de películas, la presión de nitrógeno es el parámetro de mayor influencia durante el depósito por ablación láser y que afecta de forma importante la morfología de las películas de *AlN*.

III.4 Caracterización de películas delgadas de Nitruro de berilio

III.4.1 Caracterización fisicoquímica

XPS

En la figura 41 se muestra un espectro general XPS de baja resolución característico de una muestra de Be_3N_2 , donde se señalan los elementos que conforman la película. Se distinguen las señales características de berilio, nitrógeno y oxígeno, así como los picos Auger característicos del oxígeno y nitrógeno.

En la figura 42 se tienen los espectros de alta resolución de las películas de nitruro

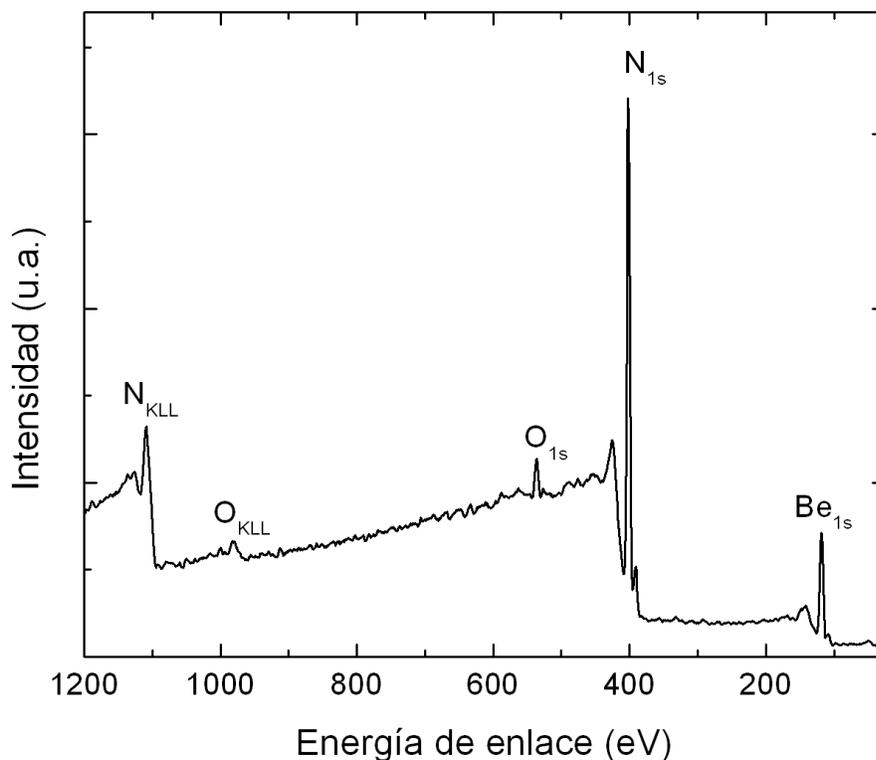


Figura 41. Espectro XPS para muestra de Be_3N_2 PN=25 mTorr.

de berilio de las señales de Be_{1s} y N_{1s} . Los espectros de alta resolución pertenecen a películas depositadas con el sustrato a temperatura: ambiente, 400°C, 600°C y 700°C.

En los espectros no se distinguen corrimientos significativos para las dos señales, siendo la máxima diferencia de 0.2 eV, sin embargo esta diferencia es igual al paso elegido en la toma de datos del análisis que también fue de 0.2 eV, por lo que no se considera como un corrimiento que sea debido a un cambio en el estado químico del material. Es claro observar que la temperatura no modificó el ambiente químico del material.

Soto *et al.* (2002b) reportaron el depósito de películas de Be_3N_2 usando también la técnica de ablación láser en condiciones experimentales similares a las de nuestro tra-

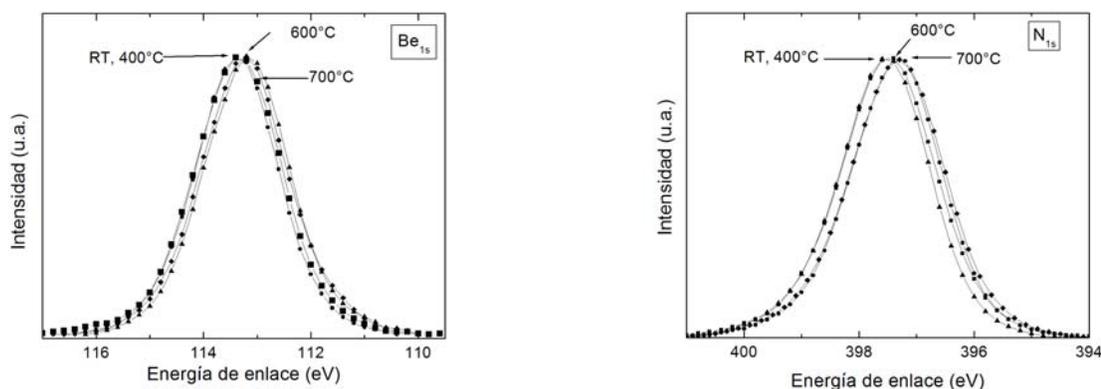


Figura 42. Espectros de alta resolución de XPS para los picos Be_{1s} y N_{1s} de las películas de nitruro de berilio.

bajo. Muestran que con una presión de 25 mTorr de N_2 se alcanza la reacción completa de nitruro de berilio, obteniendo la estequiometría Be_3N_2 . Usando el mismo procedimiento por Soto *et al.*, obtuvimos la estequiometría Be_3N_2 para todas las películas depositadas.

REELS

En la figura 43 se muestran los espectros REELS de las películas de Be_3N_2 como función de la temperatura de sustrato, donde no se aprecian cambios significativos en la posición del plasmón de volumen debido a la temperatura del sustrato. El pico máximo está ubicado a 22.9 eV; posición similar a los reportados por Soto *et al.* (2003). También se puede apreciar un hombro a 9.6 eV y que corresponde a la posición del plasmón de superficie de una película dieléctrica, Soto *et al.* (2002b). Considerando la energía del plasmón de volumen, calculamos la densidad electrónica (σ_e) y la densidad de masa (σ_m) usando las ecuaciones (6) y (7). Se obtuvieron los valores de $\sigma_e=3.9 \times 10^{23} cm^{-3}$ y $\sigma_m=2.9 gcm^{-3}$. Se puede observar con claridad que las películas de nitruro de berilio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato presentan la misma

densidad electrónica y densidad de masa, aún con las muestras que tienen diferente grado de cristalinidad. Realizamos el cálculo de la densidad del nitruro de berilio considerando el peso atómico y el volumen de la celda unitaria, dando como resultado el valor de 2.71 g/cm^3 , en concordancia con nuestros resultados.

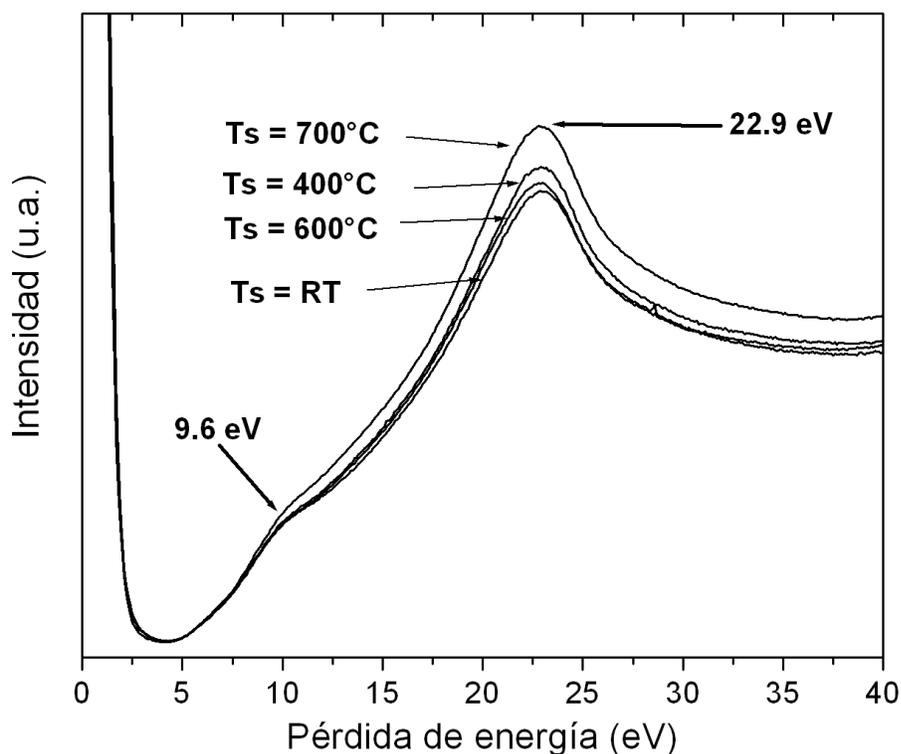


Figura 43. Espectros REELS para películas delgadas de Be_3N_2 en función de la temperatura de sustrato.

III.4.2 Propiedades morfológicas SEM y AFM

En la parte izquierda de la figura 44 se observan las imágenes SEM de las películas depositadas con temperaturas de sustrato: ambiente (RT), 400°C , 600°C y 700°C . La morfología de las películas de Be_3N_2 depositadas a temperatura ambiente indican una

superficie plana, sin embargo las películas con temperatura de substrato de 600°C y 700°C presentan sobre la superficie estructuras alargadas, con longitudes entre 1 y 2 μm y diámetros de 100 a 200 nm. El lado derecho de la figura 44 tiene la secuencia de imágenes de AFM de las películas depositadas con diferentes temperaturas de substrato. En la película con temperatura de substrato de 700°C se destaca formación abundante de estructuras alargadas con tendencia a crecer en diferentes orientaciones, que hasta el momento no están bien definidas. El mecanismo de formación de las estructuras alargadas en los depósitos de Be_3N_2 no es del todo conocido, sin embargo es evidente la influencia de la temperatura del substrato. Una posible explicación a la formación de las estructuras alargadas es la aparición de partículas nodulares que promueven la formación de las estructuras alargadas (llamadas en inglés whiskers) (Chang y Ting, 2001). Este fenómeno podría incrementarse con el aumento en la temperatura del substrato.

Usando las imágenes de AFM se calculó el valor de rugosidad para todas las muestras de nitruro de berilio. En la tabla IV están dichos valores para el tamaño de grano y rugosidad RMS de las películas de nitruro de berilio, incrementándose de 1 nm (para temperaturas menores a 400°C) hasta un valor de 28 nm (para 600°C). Se puede observar además un cambio substancial en el valor de la rugosidad cuando el valor de la temperatura de substrato aumenta de 400°C a 600°C. El tamaño de grano de las películas de nitruro de berilio es pequeño cuando la temperatura del substrato permanece debajo de los 600°C, siendo de 3 y 9 nm para las películas depositadas a temperatura ambiente y de 400°C, respectivamente. Sin embargo, cuando la temperatura del substrato alcanza 600°C, el tamaño de grano aumenta significativamente y para una temperatura del substrato de 700°C el tamaño de grano pasa a ser de 49 nm. Es notorio que la rugosidad RMS para las películas de nitruro de berilio con recocido

Tabla IV. Valores de tamaño de grano y rugosidad RMS para películas delgadas de Be_3N_2 .

Temperatura de sustrato	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad RMS (nm)
RT	3.81 ± 0.64	1.31 ± 0.45
400 C	9.10 ± 0.97	2.67 ± 0.77
600 C	32.15 ± 1.34	28.73 ± 3.44
700 C	49.45 ± 5.94	45.09 ± 8.52
RT con recocido a 700 C	20.22 ± 2.86	2.40 ± 0.18
RT con recocido a 600 C	33.30 ± 3.53	4.28 ± 0.80

in situ presenta valores bajos, mientras que el tamaño de grano de las mismas películas es mayor.

Sin lugar a dudas, un punto muy importante a resaltar es el que se observa en la figura 45, que corresponde a las imágenes de AFM de las películas de nitruro de berilio depositadas a temperatura ambiente y con tratamiento térmico *in situ*, en donde no se observa la presencia de estructuras alargadas sobre la superficie en ninguna de las dos películas, caso contrario al de la película depositada con temperatura de sustrato de 700°C. Estos depósitos que fueron recocidos, mostraron una superficie bastante homogénea, confirmado por el valor de rugosidad de 2 y 4 nm. Un comportamiento similar para el tamaño de grano y la rugosidad, con respecto a la temperatura del sustrato y recocidos en vacío para los depósitos de Be_3N_2 lo reporta Zhao *et al.* (2007).

III.4.3 Propiedades estructurales, XRD

En la figura 46 se presenta el patrón de rayos X simulado para la fase cúbica del nitruro de berilio, así como los patrones de difracción de rayos X para películas de nitruro de berilio depositadas a temperatura ambiente, 400°C, 600°C y 700°C. Los patrones fueron

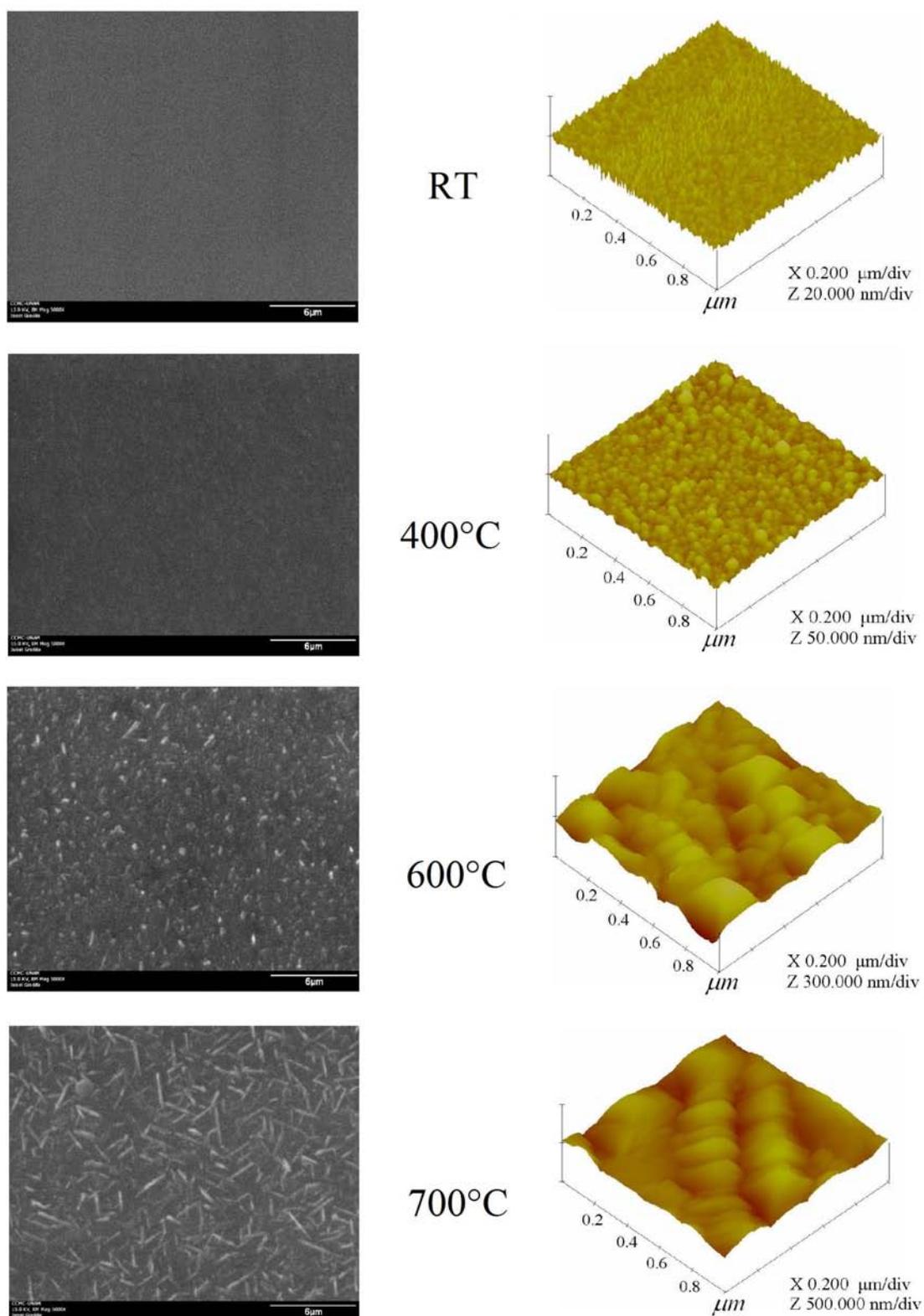


Figura 44. Secuencia de imágenes SEM (lado izquierdo) y AFM (lado derecho) para películas con temperatura de sustrato: RT, 400°C, 600°C y 700°C .

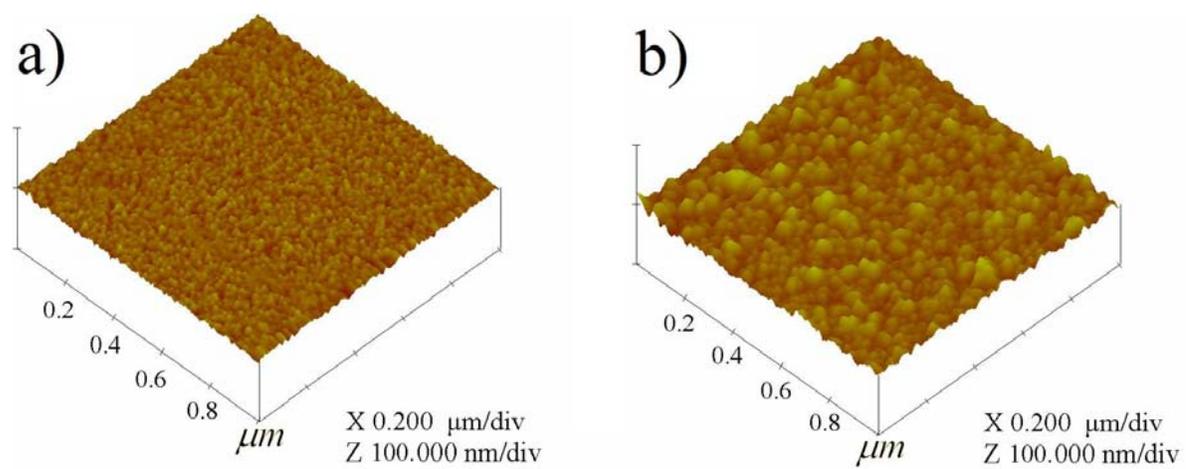


Figura 45. Imagen AFM para muestra Be_3N_2 con recocido a: a) $600^\circ C$ y b) $700^\circ C$.

comparados con la base de datos JCPDF (Powder Diffraction Files, 1999). Las películas a 600°C y 700°C presentan picos a 38.01° y 50.99°, que corresponden a los planos (222) y (420), respectivamente y que son característicos de la $\alpha\text{Be}_3\text{N}_2$. El parámetro de red para esta estructura fue de $a=8.2 \text{ \AA}$. Las películas depositadas a temperatura ambiente y a 400°C fueron amorfas, presentando sus difractogramas solamente picos del substrato de silicio.

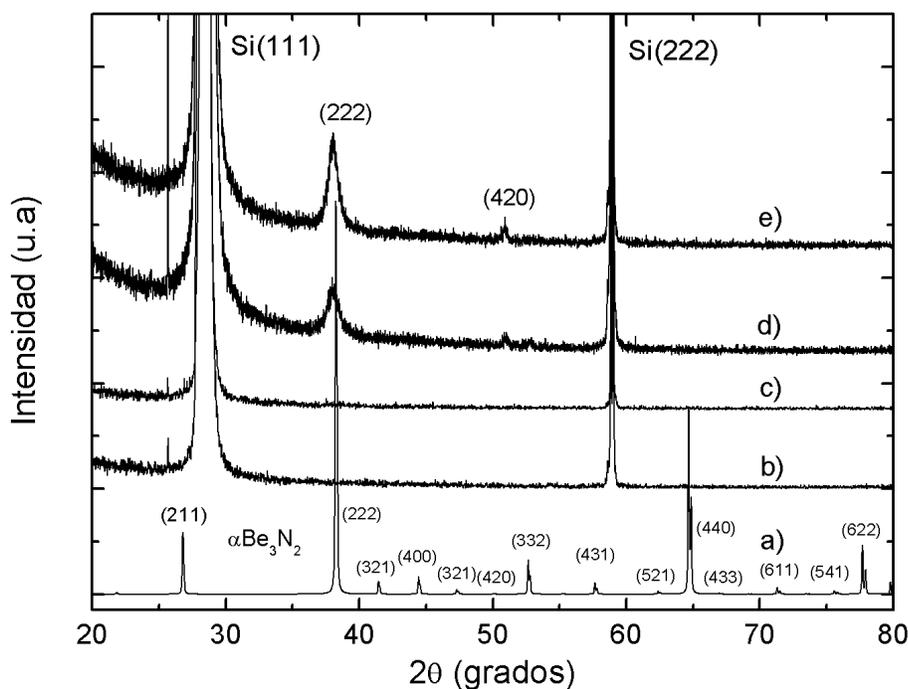


Figura 46. Difractogramas de las películas de Be_3N_2 en función de la temperatura de substrato, a) difractograma simulado, b) ambiente, c) 400°C, d) 600°C y e) 700°C.

La figura 47 presenta los difractogramas de las películas de nitruro de berilio que fueron depositadas a temperatura ambiente, a las cuales al finalizar el depósito se les realizó un recocido *in situ* de 2 h a 600°C y 700°C en una atmósfera de nitrógeno. En la película con recocido a 700°C. Se observan picos a 38.01° y 50.99°, correspondientes

a los planos (222) y (332), respectivamente y que se asocian a la fase αBe_3N_2 con parámetro de red de $a=8.19 \text{ \AA}$. La película con recocido a 600°C sólo presentó los picos asociados al sustrato de silicio, por lo que a esta temperatura la película de nitruro de berilio es amorfa.

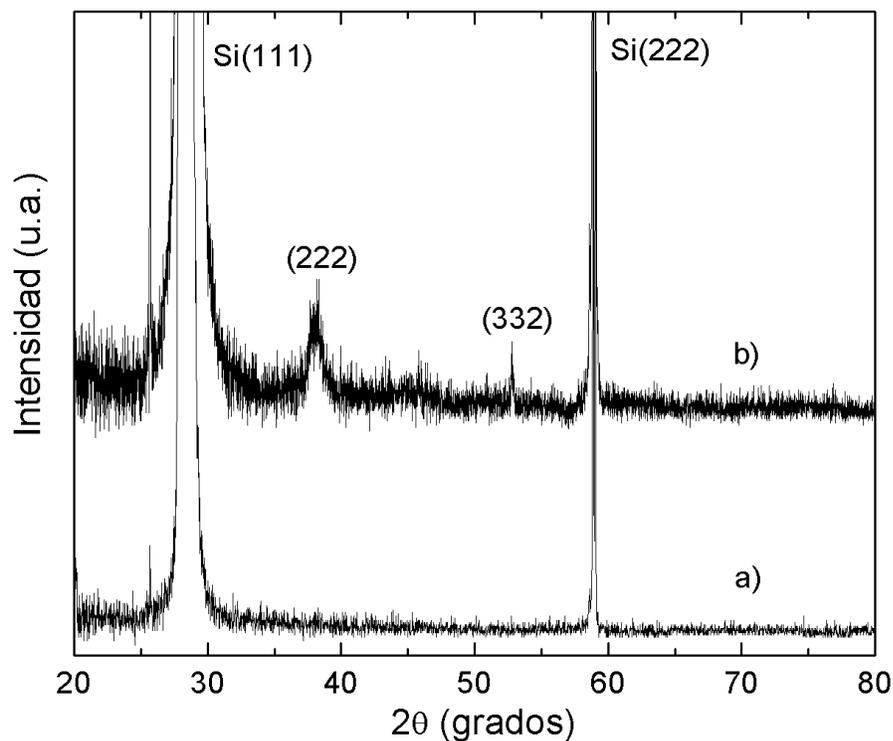


Figura 47. Difractogramas de las películas de Be_3N_2 con temperatura de recocido *in situ* de a) 600°C y b) 700°C .

III.4.4 Propiedades ópticas, reflectancia

En la figura 48 se despliegan los espectros de reflectancia óptica para la región de 400 a 900 nm para las películas de Be_3N_2 . Se puede observar que todas las películas presentaron cualitativamente el mismo comportamiento, con un máximo en reflectancia

de alrededor del 30%, la cual va disminuyendo en intensidad a longitudes cercanas a los 400 nm. El comportamiento óptico de las películas se asocia a una fase metálica. Sin embargo, los análisis por XPS presentados anteriormente muestran que en la superficie de la película se tiene presencia de Be_3N_2 . No se encontraron referencias en la literatura de este comportamiento para películas de nitruro de berilio.

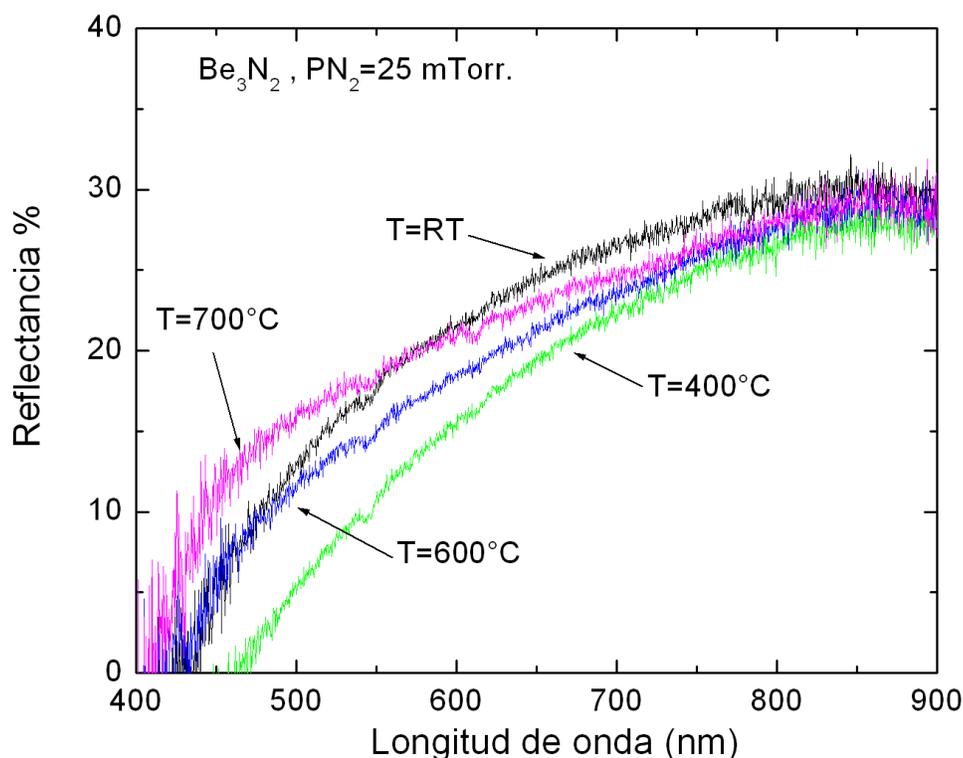


Figura 48. Espectros de reflectancia óptica para las películas de Be_3N_2 en función de la temperatura de sustrato.

La figura 49 presenta los espectros de reflectancia óptica de las películas de Be_3N_2 que fueron sometidas a tratamiento térmico al finalizar el depósito. La película con recocido a $600^\circ C$ presenta un espectro metálico similar al comportamiento observado para las películas que fueron depositadas variando la temperatura del sustrato y que

se muestran en la figura 47. El color de la película después del recocido es amarillo. El porcentaje de reflectancia disminuyó de un máximo de 30% al 20%. La película sometida a tratamiento térmico de 700°C presentó una transición de fase metálica a un fase dieléctrica. Es decir, el espectro presenta oscilaciones en la reflectancia y que es típico para películas cerámicas o dieléctricas (Wang *et al.*, 1996). La película no presenta coloración en su parte central, lo que nos indica que es transparente.

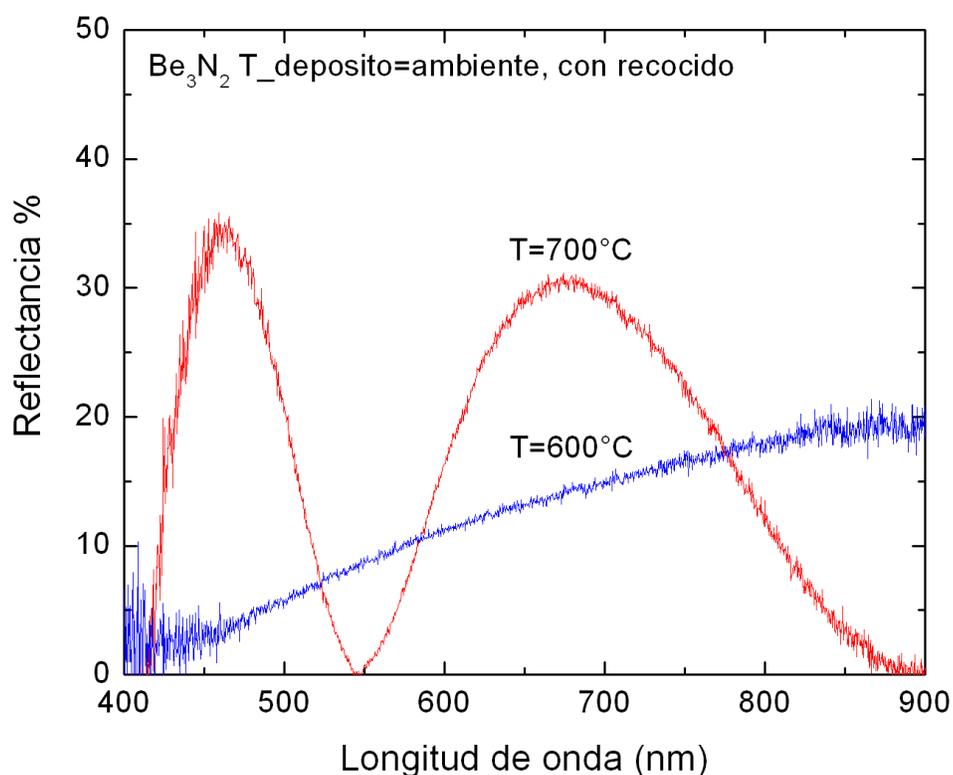


Figura 49. Espectros de reflectancia óptica para las películas de Be_3N_2 con recocido *in situ* a 600°C y 700°C.

Espectros de reflectancia simulados

Utilizando el software comercial TFCalc 3.5 se efectuaron simulaciones de espectros de reflectancia óptica para ajustarlos al espectro experimental de la película de Be_3N_2

que fueron depositadas a temperatura ambiente con recocido *in situ* a 700°C, la cual presentó un comportamiento dieléctrico en su espectro de reflectancia. En la figura 50 se muestra el espectro experimental y el simulado. Se puede observar un buen ajuste. Para la simulación se utilizaron los valores de ancho de brecha de energía prohibida de 3.8 eV y el índice de refracción de $n=2.01$ y un espesor de 220 nm, ligeramente más arriba que el obtenido en las mediciones de perfilometría.

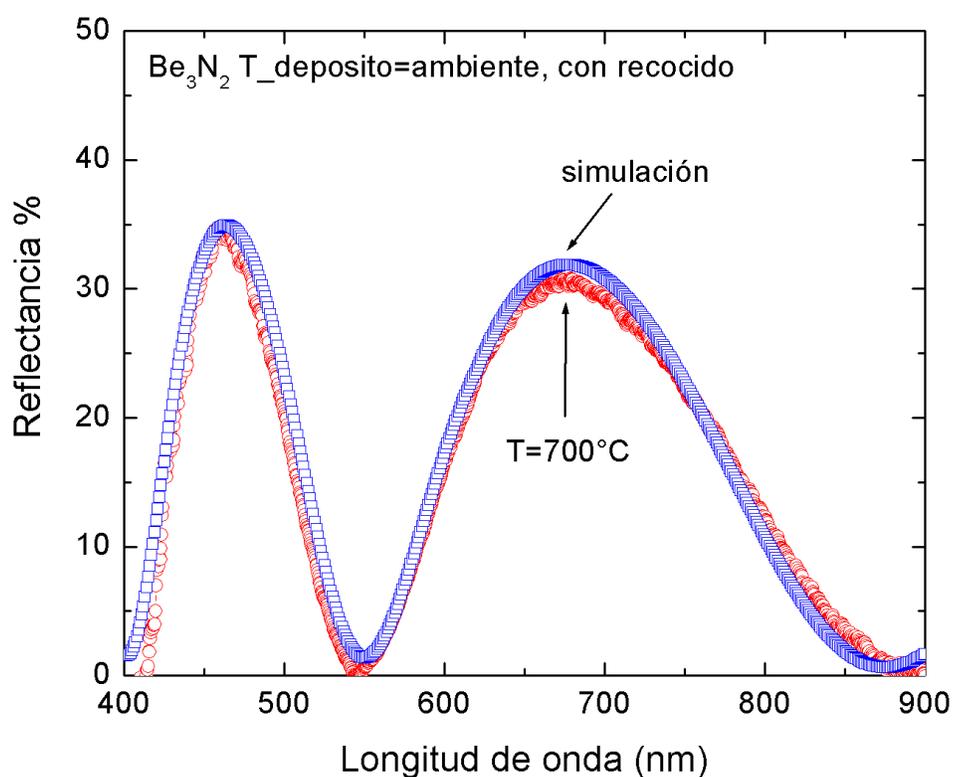


Figura 50. Espectros de reflectancia simulado y experimental para la película de Be_3N_2 con recocido *in situ* a 700°C.

III.5 Caracterización de bicapa AlN/Be_3N_2

III.5.1 Perfiles de concentración

En la figura 51 se muestra el perfil de concentración AES para la bicapa AlN/Be_3N_2 . El experimento resultó con señal pobre y bastante ruido, sin embargo se puede observar claramente la señal de berilio y nitrógeno para la capa mas superficial, enseguida se aprecia la interfaz de la bicapa al disminuir gradualmente la señal del berilio e incrementarse de la misma manera el aluminio. El nitrógeno cambia ligeramente y, en la última etapa, se observa la aparición de la señal del substrato de silicio y el decaimiento de las señales de nitrógeno y aluminio. Cabe mencionar que se utilizó el mismo rango de energía de la señal del berilio para representar la señal del substrato, ya que ambas señales se superponen en la ventana de análisis. El tiempo utilizado para erosionar la bicapa fue de alrededor de 150 minutos.

III.5.2 Difracción de rayos X

El experimento de difracción de rayos X para las bicapas AlN/Be_3N_2 se llevó a cabo de la forma tradicional para polvos denominada Bragg-Brentano. Sin embargo, también se realizó el experimento de difracción en una modalidad denominada de ángulo rasante, con la finalidad de disminuir la contribución del substrato de silicio y maximizar los picos del AlN y Be_3N_2 .

En la figura 52 se muestra el difractograma para la geometría tradicional de Bragg-Brentano que se realizó a un barrido en 2θ de 20 a 80°, encontrándose picos asociados al nitruro de aluminio hexagonal y picos de aluminio metálico.

Utilizando el análisis de difracción de rayos X mostrados en párrafos anteriores para

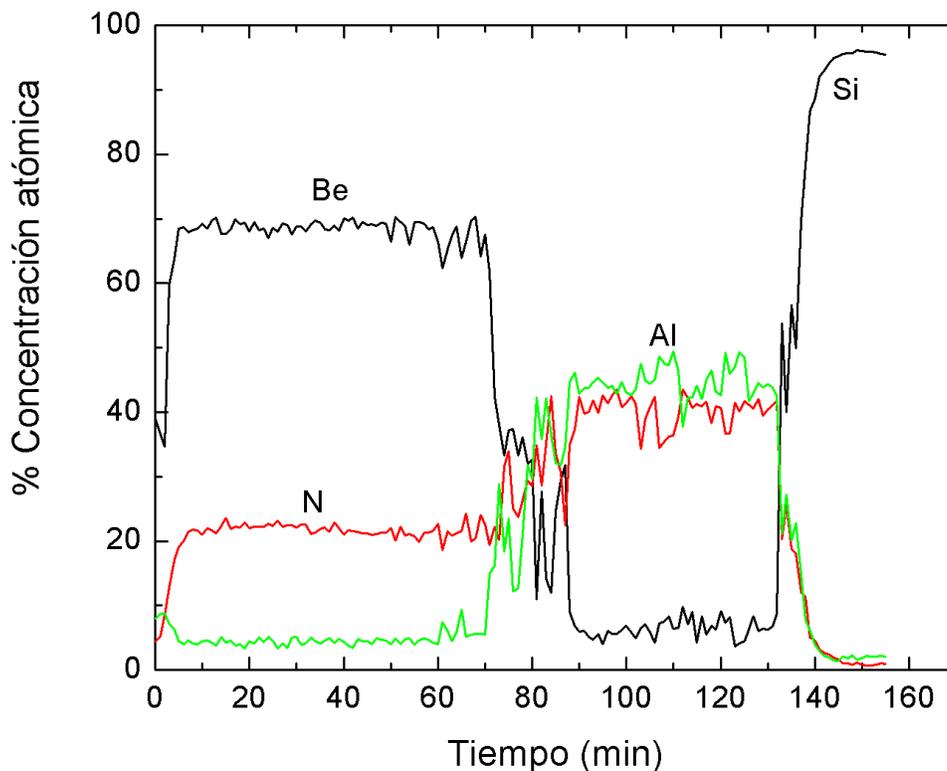


Figura 51. Perfil de concentración para bicapa de 1h AlN/Be_3N_2 .

películas de Be_3N_2 depositadas a temperatura ambiente, se observó que dichas películas no presentaban cristalinidad. Sin embargo en la bicapa AlN/Be_3N_2 se nota un pico alrededor de 52° que no pertenece a la fase AlN o Al y que, por su posición, puede asociarse al nitruro de berilio cúbico. Los picos que tienen mayor intensidad son los pertenecientes al substrato de silicio.

Por otro lado, en la modalidad de ángulo rasante se hizo un barrido en 2θ de 30° a 80° y variando el ángulo de incidencia de los rayos X, de 1° , 2° y 3° . Los difractogramas de ángulo rasante para la bicapa de 1 h se muestran en la figura 53. En este caso, se observa la evolución de los picos al variar el ángulo de incidencia.

Al utilizar la geometría de ángulo rasante, en los difractogramas de la figura 53 se

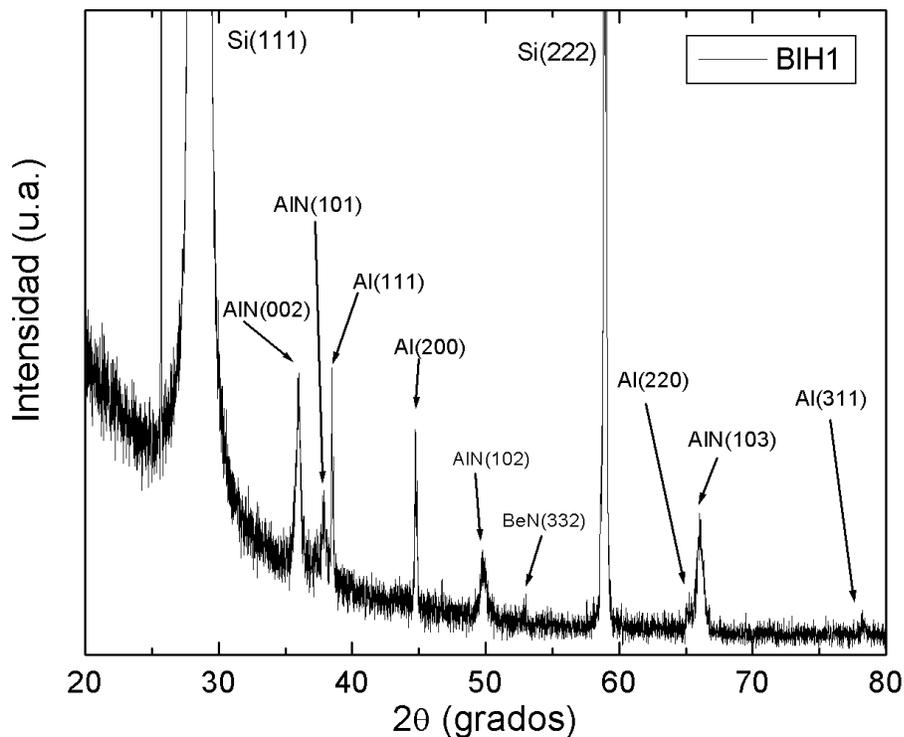


Figura 52. Difractograma de rayos X Bragg-Brentano para la bicapa AlN/Be_3N_2 , con geometría tradicional de polvos.

minimiza la presencia del sustrato, en este caso del silicio y se maximiza la presencia de los picos pertenecientes a la bicapa. Los picos del silicio observados a 28° y 59° en el difractograma de la figura 52 ya no están presentes cuando se efectúa el análisis de forma rasante.

La variación del ángulo de incidencia de los rayos X sobre la bicapa no mostró la aparición de nuevos picos con respecto a los observados en la figura 52. Sin embargo hay un ligero cambio en la relación de intensidades del plano (002) del AlN con respecto al plano (111) del Al . Así mismo, el plano (332) que se asocia al nitruro de berilio se observa con mayor claridad con respecto al mostrado en la figura 52. El nitruro de

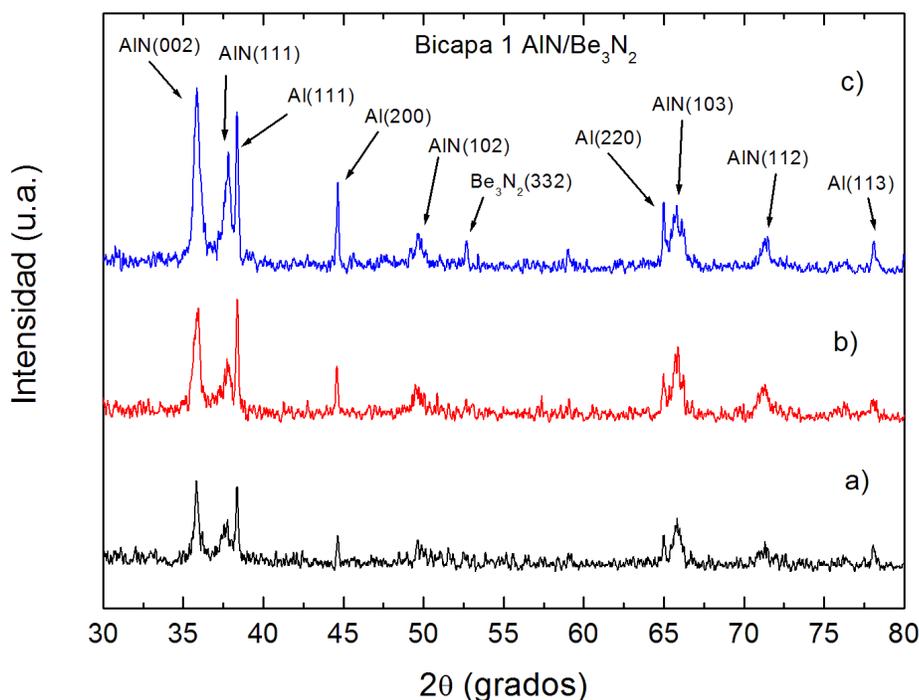


Figura 53. Difractograma de rayos X con geometría de haz rasante para la bicapa AlN/Be_3N_2 de 1h con ángulo de: a) 3° , b) 2° y c) 1° .

berilio cúbico también tiene asociado el plano (222) que está ubicado en 38.2° . Sin embargo, si está presente en la bicapa no lo podemos observar debido a que el nitruro de aluminio en fase hexagonal tiene sus planos ubicados en posición similar y en este caso resultan con mayor intensidad.

III.5.3 Propiedades ópticas, reflectancia

La figura 54 despliega el espectro de reflectancia para la bicapa de AlN/Be_3N_2 depositada a temperatura ambiente. El espectro expone un comportamiento oscilatorio, que se asocia a un comportamiento dieléctrico. El espectro es cualitativamente similar a los espectros de las películas de AlN y Be_3N_2 , que presentaron comportamiento

dieléctrico (figura 37 y 49, respectivamente). Sin embargo, si revisamos con mayor detalle los espectros, observamos que el porcentaje de reflectancia es menor para la bicapa y con diferente periodo y amplitud. Tiene sentido que sea diferente ya que ahora el espectro corresponde a una interferencia de 2 capas de material superpuestas sobre un sustrato de silicio. Como un primer análisis se puede deducir que hay reflexiones que se están anulando, posiblemente por tener un espesor diferente, y que como se mencionó anteriormente las pérdidas ocurren en cada interfaz.

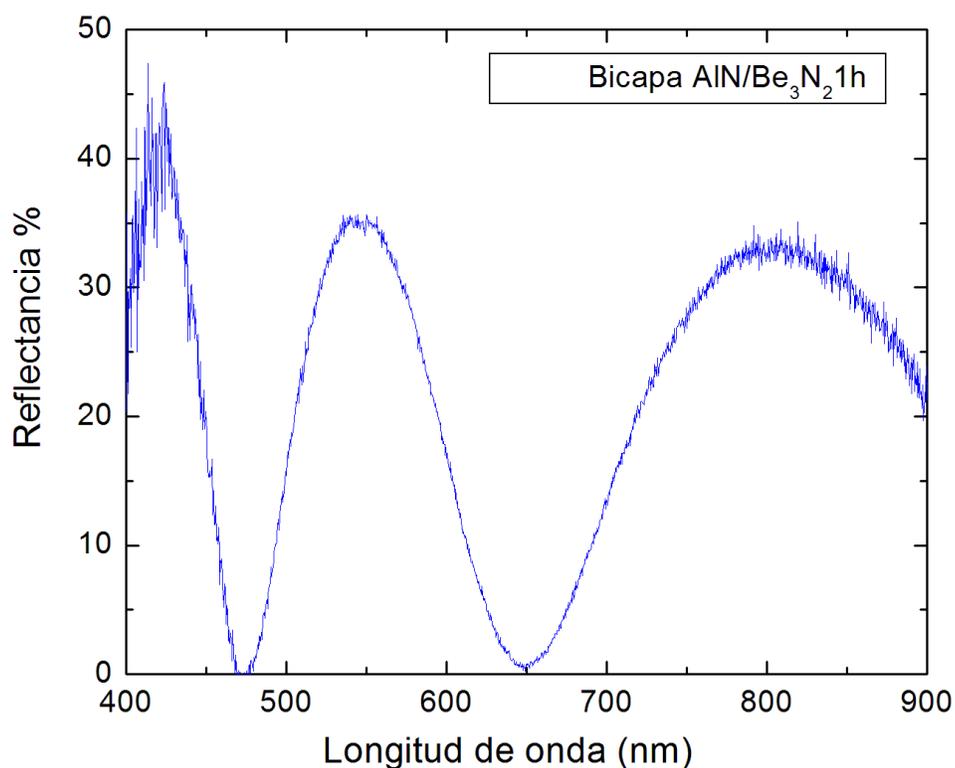


Figura 54. Espectro de reflectancia óptica para las bicapa AlN/Be_3N_2 de 1h.

Capítulo IV

Conclusiones

Durante la realización de este trabajo fue posible encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de AlN , Be_3N_2 y bicapas de AlN/Be_3N_2 mediante la técnica de depósito por ablación láser. Los depósitos fueron efectuados irradiando un blanco de Al y Be .

Mediante las diferentes técnicas de caracterización llevadas a cabo de forma *in situ* y *ex situ* se lograron determinar las condiciones óptimas para obtener películas delgadas con baja rugosidad y con estructura cristalina, de tal forma que se cubre el objetivo general planteado al inicio de este trabajo.

Los estudios mediante XPS permitieron observar la evolución del pico de Al_{2p} donde se observa una contribución de Al metálico y la contribución de Al en forma de nitruro, lo cual ocurre al ir variando la presión de nitrógeno durante los depósitos, encontrándose que a una presión de nitrógeno de 60 mTorr se tiene la estequiometría AlN . Se han reportado anteriormente resultados similares, sin embargo en este trabajo se muestra de forma gradual el cambio en el ambiente químico del material al tener un corrimiento la transición $2p$ del aluminio.

Los espectros REELS complementaron los análisis por XPS al mostrar el cambio gradual en la densidad de las películas delgadas de AlN al incrementarse la presión de nitrógeno.

Los estudios mediante XRD mostraron que las películas de AlN depositadas con presiones de nitrógeno de 60 mTorr y temperatura de 600°C adquieren una estruc-

tura policristalina hexagonal, la cual corresponde a la fase más estable en condiciones normales.

La forma del espectro de reflectancia óptica de películas de AlN está relacionado con la presencia de aluminio metálico sobre la superficie de las películas, esto es, el control de la cantidad de nitrógeno que se introduce a la muestra permite modular el comportamiento óptico de las películas. Los espectros simulados de reflectancia se ajustaron a los espectros experimentales de las películas que presentaron un comportamiento óptico dieléctrico, encontrándose el mejor ajuste para un espesor de 300 nm.

Las imágenes de SEM y AFM, mostraron que las películas de AlN con menor rugosidad fueron las depositadas a una presión de 60 mTorr y 100 mTorr, siendo esta de 1 y 2 nm, respectivamente.

Se depositaron películas de nitruro de berilio en fase cúbica sin la presencia de estructuras alargadas sobre la superficie de la muestra, siendo la temperatura de recocido *in situ* el parámetro responsable de este comportamiento. La menor rugosidad en las películas de nitruro de berilio fue de 4 nm para la muestra depositada a temperatura ambiente y con recocido *in situ* a 700°C.

Tanto en las películas de Be_3N_2 depositadas con el substrato a una temperatura de 600° y 700°C así como en la muestra depositada a temperatura ambiente y tratada térmicamente *in situ* a 700°C se detectó una estructura policristalina cúbica.

El proceso experimental para obtener la cristalización en las películas de Be_3N_2 permitió observar un comportamiento óptico dieléctrico en la muestra con recocido *in situ* diferente al comportamiento óptico metálico presente en las películas de Be_3N_2 depositadas con el substrato a una cierta temperatura durante el crecimiento.

Los perfiles de concentración Auger permitieron observar la formación de la bicapa AlN/Be_3N_2 sobrepuestas al substrato de silicio. Cualitativamente, el perfil permite

observar la presencia de ambas capas y la factibilidad de generar multicapas por medio de la técnica de ablación láser.

La información obtenida por la caracterización óptica de la bicapa resulta insuficiente para determinar la viabilidad del AlN y Be_3N_2 con características óptimas para dispositivos reflectores usando ambos materiales, sin embargo si quedó demostrado que la presión, así como la temperatura de substrato y de recocido, son los factores primordiales para obtener películas de AlN y Be_3N_2 cristalinas y con baja rugosidad.

Trabajo a futuro

Para un mejor entendimiento de las propiedades ópticas de la bicapa AlN/Be_3N_2 es necesario determinar con mayor exactitud los espesores de las capas individuales, para, posteriormente realizar simulaciones del espectro de reflexión de la bicapa de forma que se ajuste al espectro experimental. Por otro lado, se requiere realizar con mayor precisión los perfiles de concentración para observar la interfaz entre el nitruro de aluminio y nitruro de berilio y determinar el porcentaje de afectación de la unión al espectro de reflexión. Para realizar el estudio se depositarían bicapas de AlN y Be_3N_2 a diferentes temperaturas, enseguida caracterizarlas por reflexión óptica y posteriormente realizar un perfil de concentración, para determinar si la interfaz influye de manera directa en la reflexión de la bicapa.

Referencias

- Baek, J., Ma, J., Becker, M., John, W., y Kovar, D. (2007). Correlations between optical properties, microestructure, and processing conditions of aluminum nitride thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, **515**(18): 7096–7104.
- Bakalova, S., Szekeres, A., Cziraki, A., Lungu, C., Grigorescu, S., Socol, G., Axente, E., y Mihailescu, I. (2007). Influence of in situ nitrogen pressure on crystallization of pulsed laser deposited *AlN* films. *Appl. Surf. Sci.*, **253**(19): 8215–8219.
- Bensalem, R., Abid, A., y Selly, B. (1986). Evaporated aluminum nitride encapsulating films. *Thin Solid Films*, **143**(2): 141–153.
- Bertoti, I. (2002). Characterization of nitride coatings by *XPS*. *Surf. and Coat. Technol.*, **151**: 194–203.
- Bockstaele, R., Sys, C., Blondelle, J., I., M., y P.V., D. (1999). Resonant cavity led's optimized for coupling to polymer optical fibers. *IEEE Photon Technol Lett.*, **11**(2): 158–160.
- Born, M. y Wolf, E. (1999). *Principles of Optics*. Cambridge University Press, London, primera edición. 38.
- Boulmer-Leborgne, C., Thoman, A., Andrezazza, P., Andrezazza-Vignolle, C., Hermann, J., Craciun, V., Echehut, P., y Craciun, D. (1998). Excimer laser synthesis of thin *AlN* coatings. *Appl. Surf. Sci.*, **125**(2): 137–148.
- Cao, S., Pedraza, A., y Allard, L. (1995). Laser-induced microstructural changes and decomposition of aluminum nitride. *J. Mat. Res.*, **10**(1): 54–62.
- Chang, Y.-S. y Ting, J.-M. (2001). Growth of *ZnO* thin films and whiskers. *Thin Solid Films*, **398**(1): 29–34.
- De la Cruz, W. (2001). "Producción y caracterización de partículas epitaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser". Tesis de doctorado, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada B.C. México. 10.
- De la Cruz, W., Soto, G., y Yubero, F. (2004). Beryllium nitride: an alternative material to beryllium for extreme ultraviolet and soft x-ray uses. *Optical Materials*, **25**(1): 39–42.
- Dijkkamp, D., Venkatesan, T., Wu, X., Shaheen, S., Jisrawi, N., Min-Lee, Y., McLean, W., y Croft, M. (1987). Preparation of *Y-Ba-Cu* oxide superconductor thin film

- using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, **51**(8): 619–621.
- Dupuie, J. y Gulari, E. (1992). The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films. *J. Vac. Sci. Technol A*, **10**(1): 18–29.
- Eason, R. (2007). *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley, UK, primera edición. 291-309.
- Feiler, D., Staley Williams, R., Talin, A. A. W., Yoon, H., y Goorsky, M. S. (1997). Pulsed laser deposition of epitaxial AlN , GaN , and InN thin films on sapphire(0001). *J. Cryst. Growth*, **171**(1): 12–20.
- Fhäler, S., Störmer, M., y Krebs, H. (1997). Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals. *Appl. Surf. Sci.*, **109**(1): 433–436.
- Giardini, A., Mele, A., Di Palma, T., Flamini, C., Orlando, S., y Teghil, R. (1997). AlN thin film deposition by pulsed laser ablation of Al in NH_3 . *Thin Solid Films*, **295**(1): 77–82.
- Gou, H., Hou, L., Zhang, J., Wang, Z., Gao, L., y Gao, F. (2007). Cubic Be_3N_2 : A superhard semiconductor predicted from first principles. *Appl. Phys. Lett.*, **90**(19): 191905–3.
- Grant Norton, M., Kotula, P., y Barry Carter, C. (1991). Oriented aluminum nitride thin films deposited by pulsed-laser ablation. *J. Appl. Phys.*, **70**(5): 2871–2873.
- Gravilenko, V. y Wu, R. Q. (2000). Energy loss spectra of group III nitrides. *Appl. Phys. Lett.*, **77**(19): 3042–3044.
- Hecht, E. (2000). *Óptica*. Addison Wesley, Madrid, tercera edición. 133.
- Huang, J., Lianwei, W., Quinwo, S., Chenglu, L., y Mikael, O. (1999). Preparation of AlN thin films by nitridation of Al -coated Si substrate. *Thin Solid Films*, **340**(1): 137–139.
- Iriarte, G., Engelmark, F., Ottoson, M., y Katardjiev, I. (2003). Influence of deposition parameters on the stress of magnetron sputter-deposited AlN thin films on $Si(100)$ substrates. *J. Mater. Res.*, **18**(2): 423–432.
- Jackson, T. y Palmer, S. (1994). Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation: a review. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**(8): 1581–1594.
- Jacquot, A., Lenoir, B., Dauscher, A., Verardi, P., Craciun, F., Stolzer, M., Gartner, M., y Dinescu, M. (2002). Optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, **186**(1): 507–512.

- Kao, C., Peng, Y. C., Yao, H. H., Tsai, J., Chang, Y., Chu, J., Huang, H., Kao, T., Lu, T., Kuo, H., y S.C., W. (2005). Fabrication and performance of blue *GaN*-based vertical-cavity surface emitting laser employing *AlN/GaN* and *Ta₂O₅/SiO₂* distributed bragg reflector. *Appl. Phys. Lett.*, **87**(8): 081105–081108.
- Kim, M.-H., Bang, Y.-C., Park, N.-M., Choi, C.-J., Seong, T.-Y., y Park, S.-J. (2001). Growth of high-quality *GaN* on *Si(111)* substrate by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, **78**(19): 2858–2860.
- Kumar, A., Chan, H., Weimer, J., y Sanderson, L. (1997). Structural characterization of pulsed laser-deposited *AlN* thin films on semiconductor substrates. *Thin Solid Films*, **308**(1): 406–409.
- Laidani, N., Vanzetti, L., Anderle, M., Basillais, A., Boulmer-Leborne, C., y Perriere, J. (1999). Chemical structure of films grown by *AlN* laser ablation: An *X*-ray photoelectron spectroscopy study. *Surf. and Coat. Technol.*, **122**(2): 242–246.
- Landsberg, G. (1984). *Optica*. MIR, Moscu, primera edición. 86.
- Lappalainen, J., Hiltunen, J., y Lantto, V. (2005). Characterization of optical properties of nanocrystalline doped pzt thin films. *J. of the european Ceramic Society*, **25**(18): 2273–2276.
- Mahmood, A., Rakov, N., y Xiao, M. (2003). Influence of deposition conditions on optical properties of aluminum nitride (*AlN*) thin films prepared by dc-reactive magnetron sputtering. *Material Letters*, **57**(13): 1925–1929.
- Mokhtari, A. y Akbarzadeh, H. (2003). Ab initio calculations of the electronic and structural properties of beryllium-, magnesium- and calcium-nitrides. *Physica B*, **337**(1): 122–129.
- Moreno Armenta, M. G., Reyes-Serrato, A., y Avalos Borja, M. (2000). Ab initio determination of the electronic structure of beryllium, aluminium, and magnesium-nitrides: A comparative study. *Physical Review B*, **62**(8): 4890–4898.
- Ohta, J., Fujioka, S., y Oshima, M. (2002). Room-temperature epitaxial growth of *AlN* films. *Appl. Phys. Lett.*, **81**(13): 2373–2375.
- Peng, Y. C., Kao, C., Hung, H. W., Chu, J. T., Lu, T., Kuo, H., Wang, S., y Yu, C. (2006). Fabrication and characteristics of *GaN*-based microcavity light-emitting diodes with high reflectivity *AlN/GaN* distributed bragg reflector. *J.J. Appl. Phys.*, **45**: 3446–3448.
- Po-Hsun, L. y Chyi-Dar, Y. (2008). 650 nm resonant-cavity light-emitting diodes with dielectric distributed bragg reflectors. *Solid-State Electronics*, **52**(2): 227–232.
- Powder Diffraction Files, P. (1999). Pdf card 330192. *JCPDF*.

- Prieto López, L. O. (2009). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZrO_2 crecidas por ablación láser*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, B.C. México. 27.
- Purcell, E. (1946). Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, **69**: 681.
- Rajiv, Singh, K., y Narayan, J. (1990). Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *Physical Review B*, **41**(13): 8843–8859.
- Rakov, N., Mahmood, A., y Xiao, M. (2004). Surface metallic state of aluminum-nitride (*AlN*) thin films prepared by direct current (dc)-reactive magnetron sputtering: Optical spectroscopic analysis with incoherent light. *Scripta Materialia*, **50**(5): 589–593.
- Reilman, R., Msezane, A., y Manson, S. (1976). Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. *J. Elec. Spec. and Rel. Phenom.*, **8**(5): 389–394.
- Repoux, M. (1992). Comparison of background removal methods for XPS. *Surf. Inter. Anal.*, **18**(7): 567–570.
- Reyes-Serrato, A., Soto, G., Gamietea, A., y Farías, M. H. (1997). Electronic structure of βBe_3N_2 . *J. Phys. Chem. Solids*, **59**(5): 743–746.
- Ristoscu, C., Ducu, C., Socol, G., Craciunoui, F., y Mihailescu, I. (2005). Structural and optical characterization of *AlN* films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, **248**(1): 411–415.
- Saxler, A., Kung, C., Bigan, E., y Razeghi, M. (1993). High quality aluminum nitride epitaxial layers grown on sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.*, **64**(3): 339–341.
- Schwarz, H. y Tuortellotte, H. (1969). Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate. *J. Vacc. Sci. Technol.*, **6**(3): 373–378.
- Sharma, A. y Thareja, R. K. (2000). Pulsed laser ablation of aluminum in the presence of nitrogen: Formation of aluminum nitride. *J. Appl. Phys.*, **88**(12): 7334–7338.
- Shih, M. C., Liang, C. W., y Chaing, P. J. (2008). Deposition of aluminum nitride thin film on si(111) by krf excimer laser and its characterizations. *Appl. Surf. Sci.*, **254**(1): 2211–2215.
- Shouleh, N., Selmer, S., Channing, C., Aimee, L., y A.A., H. (1993). In situ reflection electron energy loss spectroscopy measurements of low temperature surface cleaning for *Si* molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **63**(10): 1414–1416.
- Shukla, G. y Khare, A. (2008). Dependence of N_2 pressure on the crystal structure and surface quality of *AlN* thin films deposited via pulsed laser deposition technique at room temperature. *App. Surf. Sci.*, **255**(5): 2057–2062.

- Sitar, Z., Smith, L., y Davis, R. (1994). Interface chemistry and surface morphology in the initial stages of growth of GaN and AlN on α - SiC and sapphire. *J. Cryst. Growth.*, **141**(1): 11–21.
- Smith, H. y Turner, A. (1965). Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, **4**(1): 147–148.
- Soto, G., Díaz, J., De la Cruz, W., y Reyes, A. (2002a). Epitaxial α Be_3N_2 thin films grown on Si substrates by reactive laser ablation. *Materials Science and Engineering B*, **94**(1): 62–65.
- Soto, G., Díaz, J., Machorro, R., Reyes-Serrato, A., y De la Cruz, W. (2002b). Beryllium nitride thin film grown by reactive laser ablation. *Materials Letters*, **52**(1): 29–33.
- Soto, G., Machorro, R., Díaz, J., De la Cruz, W., y Reyes, A. (2003). Growth of beryllium nitride films by pulsed laser deposition; dielectric function determination. *Thin Solid Films*, **434**(1): 7–13.
- Soto, G., Díaz, J., De la Cruz, W., Reyes, A., y Samano, E. (2004). Amorphous magnesium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition. *J. of Non-Crystalline Solids*, **342**(1): 65–69.
- Soto, G., Tiznado, H., Díaz, J., Samano, E., y Reyes-Serrato, A. (2011). Evaluation of rhenium carbide as a prospective material for hard coating. *Thin Solid Films*, **519**(1): 3236–3241.
- Sun, X., Xiao, R., y Kwok, H. (1998). Epitaxial growth of GaN thin film on sapphire with a thin ZnO buffer layer by liquid target pulsed laser. *J. Appl. Phys.*, **84**(1): 5576–5579.
- Tong, X., Zheng, Q., Qin, Y., Yu, B., Xi, Z., y Din, Z. (2003). Optical and electrical properties of GaN/AlN superlattices grown on $si(111)$ substrate by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, **217**(19): 28–33.
- Vispute, R., Narayan, J., Wu, H., y Jagannadham, K. (1995). Epitaxial growth of AlN thin films on silicon (111) substrates by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, **77**(9): 4724–4728.
- Walls, J. y Smith, R. (1994). *Surface Science Techniques*. 5.
- Wang, D., Nagahata, Y., Masuda, M., y Hayashi, Y. (1996). Effect of nonstoichiometry upon optical properties of radio frequency sputtered $Al-N$ thin films formed at various sputtering pressures. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(6): 3092–3099.
- Zanatta, A., Richardson, H., y Kordesch, M. (2007). Amorphous BeN as a new solid host for rare-earth-related luminiscent materials. *Phys. Stat. Sol.*, **1**(4): 2093–2096.

Zhao, Y., Jiang, Y., y Fang, Y. (2007). The influence of substrate temperature on *ZnO* thin films prepared by *PLD* technique. *J. Cryst. Growth*, **307**(2): 278–282.

Apéndice A

Productividad derivada de la tesis

A.1 Artículos en revistas internacionales indizadas

1. Optical properties of pulse laser deposited AlN thin films on silicon

Fabio Chale-Lara, Mario H. Farias, Conett Huerta-Escamilla, Mufei Xiao

Materials Letters 63 (2009) 2093-2096

2. Influence of deposition temperature on the structural and morphological properties of Be_3N_2 thin films grown by reactive laser ablation

F Chale-Lara, M.H. Farias, W. De la Cruz, M. Zapata-Torres

Applied Surface Science 256(2010) 7628-7631

A.2 Presentaciones en congresos

A.2.1 Nacionales

1. *Preparación y caracterización de películas de AlN depositadas por ablación láser*
XIII Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C. Del 12 al 15 de Febrero de 2008.
2. *Efecto de la temperatura de crecimiento sobre las propiedades morfológicas y estructurales de nitruro de berilio*

XIV Simposio en ciencia de Materiales, Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C., del 10 al 13 de Febrero de 2009

3. *IMFP determinado por reels para películas de nitruro de aluminio depositadas por ablación láser*

XV Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C., del 15 al 19 de Febrero de 2010.

4. *Preparación y caracterización de bicapas de AlN/Be₃N₂ depositadas sobre silicio por ablación láser*

XV Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C., del 15 al 19 de Febrero de 2010

5. *Rasgos fotónicos resaltados de películas delgadas de nitruro de aluminio correlacionados con propiedades estructurales y condiciones de deposición*

XV Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C., del 15 al 19 de Febrero de 2010.

6. *Propiedades ópticas de películas delgadas de nitruro de berilio depositadas por ablación láser sobre silicio: una transición de fase*

XV Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en la Ciudad de Ensenada, B.C., del 15 al 19 de Febrero de 2010.

A.2.2 Internacionales

1. *Caracterización óptica de películas de nitruro de aluminio depositadas por ablación láser usando un blanco de aluminio*

International Conference on Surfaces Materials and Vacuum 2009, En la ciudad

de San Luis Potosí, S.L.P. Septiembre 21-27, 2009.

2. *Reflectancia optica de películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por ablación láser*

Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología
NANOMEX 09. En la ciudad de Ensenada, B.C. Noviembre 9-11, 2009

3. *Influencia de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades de reflectancia óptica en películas delgadas de nitruro de berilio depositadas por ablación láser*

Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología
NANOMEX 09. En la ciudad de Ensenada, B.C. Noviembre 9-11, 2009.